

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Semi Conducteurs

THEME

*Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO
Élaborées par Spray Ultrasonique*

Par :

HAFDALLAH Abdelkader

Soutenu le : / / 2007

Devant le jury :

Président : M. S. AIDA *Prof.* Université Mentouri-Constantine

Rapporteur : N. ATTAF *M. C.* Université Mentouri-Constantine

Examineurs : R. HALIMI *Prof.* Université Mentouri-Constantine

 M. L. BENKHEDIR *M. C.* Centre Universitaire de Tebessa

Remerciements

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire des couches minces et interfaces de la faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine.

*Cette étude a été effectuée sous la direction de monsieur **NADHIR ATTAF**, Maître de conférence au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, directeur de thèse, qui m'a soutenu dans cette épreuve, il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils et son assistance dans l'élaboration du travail et l'appréciation des résultats.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **M.S. AIDA**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, qui a dirigé ce travail efficacement. Ces quelques lignes sont insuffisantes à exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoigné, pour l'attention jamais relâchée qu'il a porté mon travail et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

Mes vifs remerciements à :

*Monsieur **R. HALIMI** Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri Constantine, directeur de laboratoire des couches minces et interfaces, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*Monsieur **M.L. BENKHEDIR** Maître de conférence au Département de Physique de Centre Universitaire de Tebessa, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*Mes remerciements également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du laboratoire des Couches Minces et Interfaces notamment : **D. DERGHAM, M. KHECHBA, H. LEKIKET, W. DARANFED et A. TOUIL.***

*Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à toute l'équipe du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces et à mes amis des autres laboratoires, plus particulièrement : **F. HANINI et D. GUITOUM.***

Dédicace

Je dédie le présent mémoire :

- A ma mère et mon père pour leurs affections et amours,
- A mes sœurs et frères pour leurs encouragements et leurs soutiens,
- A Toute ma famille,
- A tous mes amis,

A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

Chapitre I

Couches minces d'oxyde de zinc et Techniques de dépôts

Dans ce chapitre nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces et qui sera suivie d'une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie.

I.1. Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [7]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est *anisotrope* par construction.

En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes d'élaboration de couches minces, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des

composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique.

I.2. Mécanisme de formation d'une couche mince :

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les séquences de croissance se décomposent comme suit [8]:

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.
- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, et lorsqu'elles arrivent dans des sites favorables elles; créant des amas (clusters) qui iront en se développant.
- Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermo-dynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermo-dynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, de formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.
- Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite la saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.
- L'étape suivante dans le processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.
- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Dans cette étape, la structure de la couche passe du type

discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

- On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôts et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

- Du type îles (appelé Volmer-Weber).
- Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

La figure I.1, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [9].

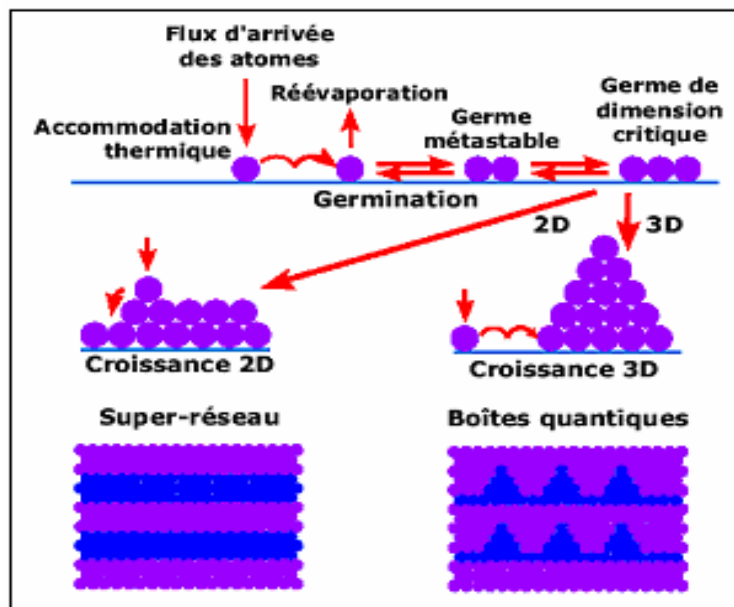


Figure I.1 : les trois modes de croissance d'une couche mince [10].

Si les grains sont orientés d'une manière aléatoire, les couches seront dites polycristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de 20°A), les couches auront des structures amorphes (non cristallines). Il est à noter que, même si l'orientation des différents îlots est la même sur l'ensemble de la surface du substrat et que ce dernier soit un monocristal, on n'obtiendra pas une couche monocristalline. Dans ce cas, la couche sera formée de grains monocristallins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres et reliés par des joints de grains à faible angle. Ces couches sont appelées épitaxiales/ monocristallines.

D'autres causes pouvant engendrer des défauts dans les couches minces telles que [11]

- ✓ Une grande différence entre les paramètres de maille de la couche et ceux du substrat.
- ✓ La présence de contraintes importantes dans la couche.
- ✓ La prolongation dans la couche de dislocations présentes à la surface du substrat.

Après qu'une couche continue se soit formée, la croissance anisotropique s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat sous forme de colonnes cylindriques. Le diamètre de ces colonnes est principalement déterminé par la densité initiale de nucléation. Toutefois, s'il se produit des recristallisations pendant la phase de coalescence, la quantité moyenne de grains par unité de surface de la couche sera inférieure à la densité initiale de nucléation. Pour des couches d'épaisseur inférieure à un micron, la dimension perpendiculaire à la surface des grains sera pratiquement égale à l'épaisseur de la couche. Pour des couches plus épaisses, une nucléation se produit à la surface des grains et chaque colonne verticale va croître d'une manière multigranulaire, avec des déviations possibles de la croissance perpendiculaire.

I.3. Procédure de dépôt des couches minces :

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la Figure I.2. La *source* qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD " physical vapor deposition". La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, i.e. CVD " Chemical vapor déposition "[11].

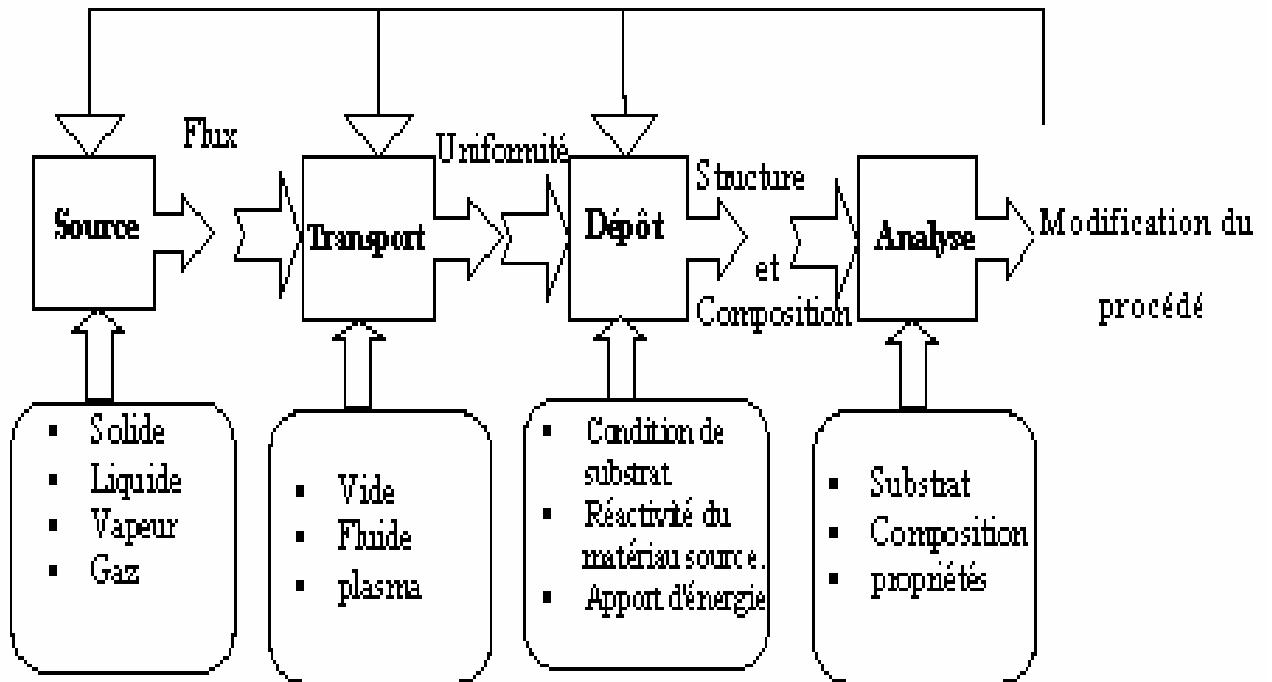


Figure I.2 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [12].

Dans l'étape de *transport*, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz ". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents. Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées, l'épitaxie à transmission chimique " chemical beam epitaxy", quant elle, opère dans un vide.

Dans cette phase, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température,

l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide ou celle d'un vide poussé.

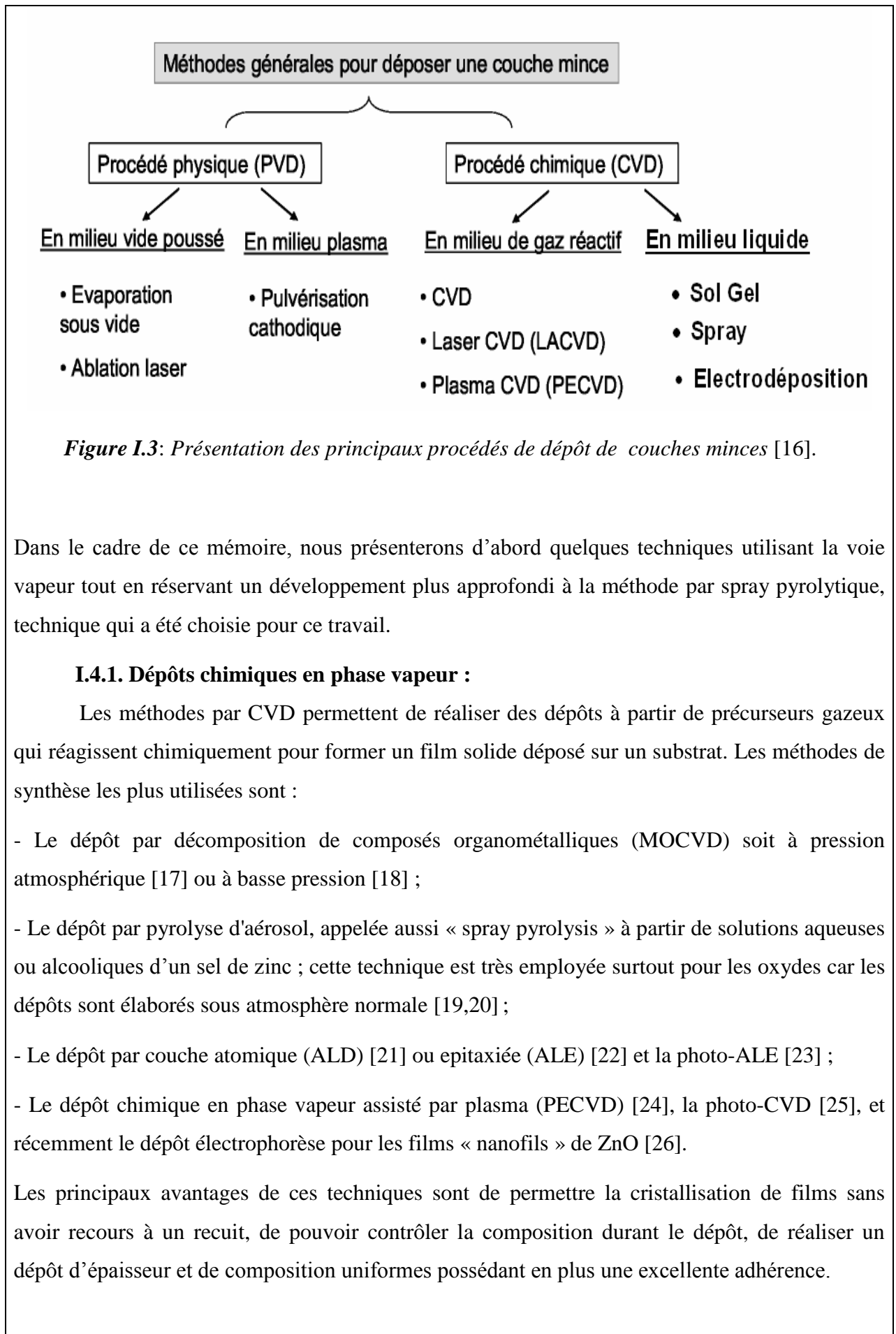
La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le *dépôt* du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence comme il est décrit dans le paragraphe précédent (c.f paragraphe I.1). Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "*Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive*", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs".

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de *l'analyse* du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné.

I.4. Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO :

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [13], l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [14], la voie sol-gel [15]. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ».



Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée.

I.4.2. Dépôts physiques en phase vapeur :

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

I.4.2.1. La pulvérisation cathodique :

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [27,28]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [29].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

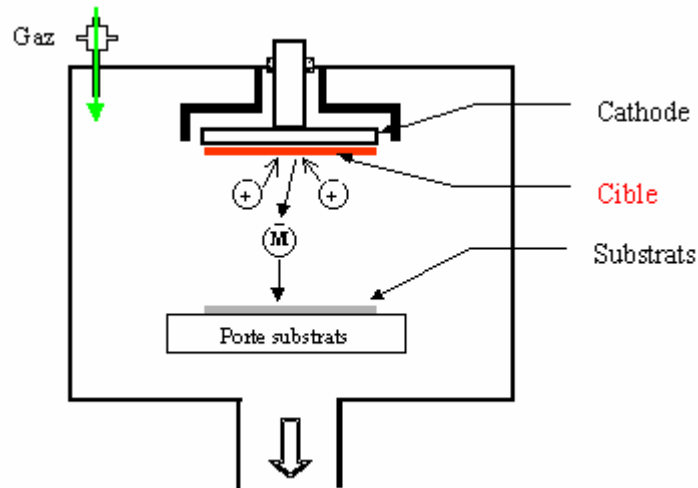


Figure.I.4: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [30].

I.4.2.2. Ablation laser :

L'ablation laser (PLD *Pulsed Laser Deposition*) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [28]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [29]. Dans ce contexte Tomasini *et al* [30] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ils ont expliqué ceci par l'augmentation de la réactivité de l'oxygène moléculaire incorporé dans les couches de ZnO. L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [31].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

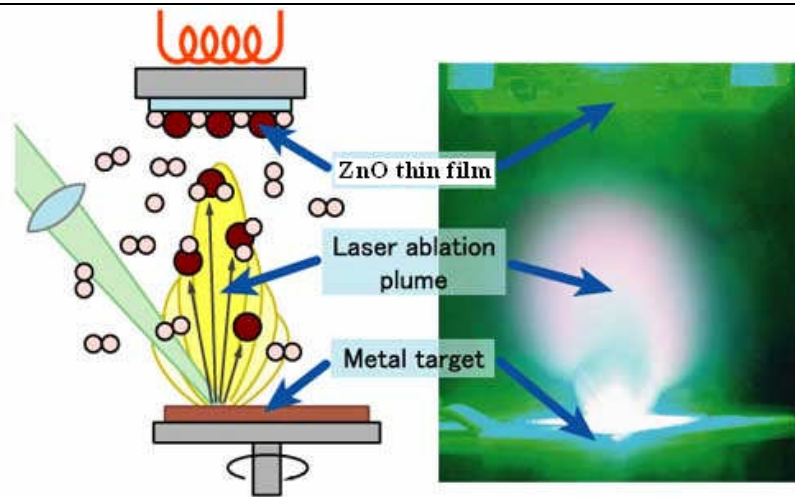


Figure .I.5 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

I.4.2.3. L'évaporation sous vide :

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmenter la vitesse du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [31].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [32].

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- la dissociation des oxydes.
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [33,34]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. La littérature montre que ce procédé est aussi bien

adapté à l'élaboration des couches ZnO. En effet différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [35,36].

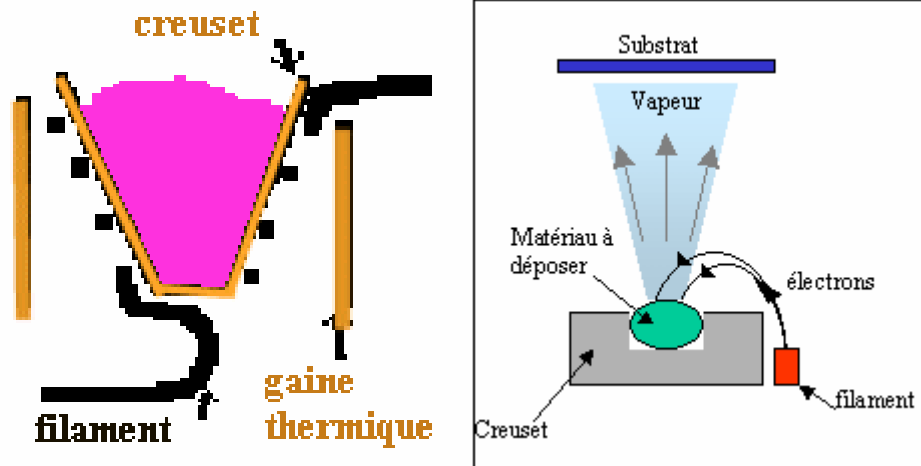


Figure.I.6: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

I.4.2.4. Spray ultrasonique :

I.4.2.4.1. Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [37]. L'expérience peut être réalisée à l'air [38], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [39].

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

(1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

(2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

a- Solutions de départ (source) :

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [40].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les

différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [41-42]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque *mole /litre*. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [40].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [39].

b-Génération des gouttelettes (transport):

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [37-40].

Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [21,27], ultrasonique [42], par gravitation [39], etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N₂ ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [41].

C- Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [43].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche.

I.4.3.4.2.Principe du procédé Spray ultrasonique :

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz . Il permet la transformation de la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines de $40\mu\text{m}$ de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats qui sont chauffé, à une température, comprise entre 250 et 400°C , qui permet l'activation de la réaction chimique. A ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (Oxyde de Zinc) qui se dépose sur le substrat.

I.4.2.4.3. Sol-gel :

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- le " spin-coating " ou centrifugation (figure I.7) : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [44].
- le " dip-coating " ou trempé : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [45].

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

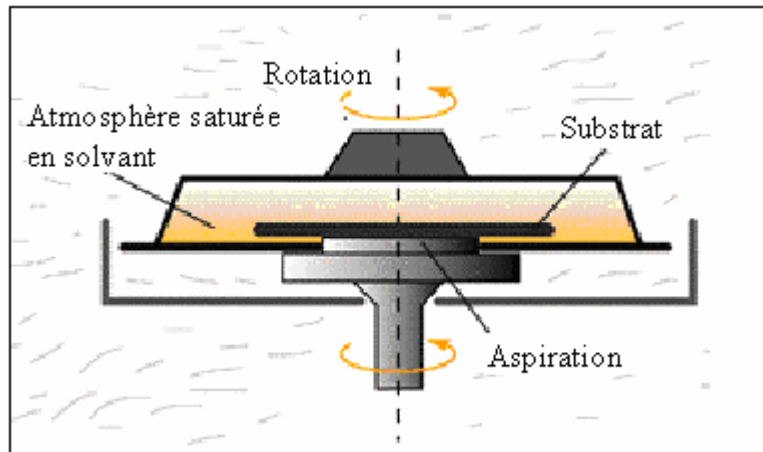


Figure I.7 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs [38]. Nous citons le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et le futur.

1.5. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [46]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO) (*transparent conductive oxide*). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semiconducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible.

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO₂ et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [36]. Ce dernier TCO constitue le point central de ce travail de thèse.

1.6. L'oxyde de zinc (ZnO):

1.6.1 Le choix du ZnO :

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [47]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

1.6.2. Intérêt technologique de ZnO :

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en oeuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes mais ils relèvent tous des procédés décrits précédemment.

1.6.3. Le choix du procédé de dépôt :

Jusqu'à aujourd'hui, l'élaboration des couches de ZnO utilisées en tant que TCO pour les cellules solaires ont été principalement déposées par les méthodes de pulvérisation cathodique d'une cible solide où par une décharge dans un gaz, ce qui nécessite des moyens matériels énormes. Pour cette raison, la méthode de dépôts par projection-pyrolyse dite spray pyrolyse où pulvérisation pneumatique [48] où pulvérisation chimique réactive en phase liquide [49] de précurseurs dissous dans l'eau se présente comme une alternative ayant les avantages suivants:

- Mise au point relativement simple et réalisable en Algérie.
- Banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix.
- Donne des résultats satisfaisants.

Toutes ces considérations nous ont amenés à opter pour cette technique comme moyen d'élaboration des couches minces au niveau de l'Université de Constantine. Notre travail de recherche consiste, en première étape, à réaliser le banc de dépôt et effectuer des essais de déposition des couches. La deuxième étape sert à l'optimisation des conditions et des paramètres

de dépôts qui seront justifiés par l'étude de leurs effets sur la qualité des couches de ZnO ainsi obtenues.

I.7. Applications de l'oxyde de zinc :

I.7.1 - Utilisation de poudres de ZnO :

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [49]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [50].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I.7.2 - Utilisation de ZnO en couche mince :

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [51], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [52], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [53]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [54]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [55]. [56] montre que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs

optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [57,58].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [59] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. [60] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [61].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés par le laboratoire des matériaux inorganique (Université Blaise Pascal) montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) [62] ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) [63] contre la photodégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [64]. D'autres polymères, comme le polyester [65] et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN) [66], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

Après avoir montré les nombreuses applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire les diverses propriétés de cet oxyde.

I.7.3. Les principaux avantages de ZnO :

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

- Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. parmi le plus haut de tous les semiconducteurs).
- Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés a 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.

- Module de cisaillement très grand ~ 45.5 Gpa (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

I.8. Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO :

I.8.1. Propriétés cristallographiques :

I.8.1.1. Structure cristalline :

Les semi-conducteurs II-VI excepté CdO cristallisent soit dans la structure sphalerite (CFC) soit dans la structure wurtzite (hexagonale).

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [5]. Le tableau (II.1) illustre quelques propriétés générales de ZnO.

Tableau I.1: Quelques propriétés générales de ZnO.

Densité (g/cm ³)	5.6
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17
Solubilité dans H ₂ O à 29°C (g/100ml)	0.00016

Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées [14], la troisième c'est la structure Rock –Salt qui apparaît sous des pressions très élevées c'est pour ces raisons qu'on va s'intéresser aux deux premières structures seulement, car elles possèdent des énergies de formation très voisines. Le tableau (II.2) illustre la différence entre ces deux structures.

Tableau I.2: Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.

	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.24 c=5.20	a= 4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5.6	6.9
Groupe spatial	P6 ₃ mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p≥100

ZnO cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure wurtzite; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [15,16], et où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure I.9). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique.

Le phénomène de la piézoélectricité du ZnO apparaît lorsque la distance entre les proches voisins dans la direction C est plus petite que pour les autres voisins.

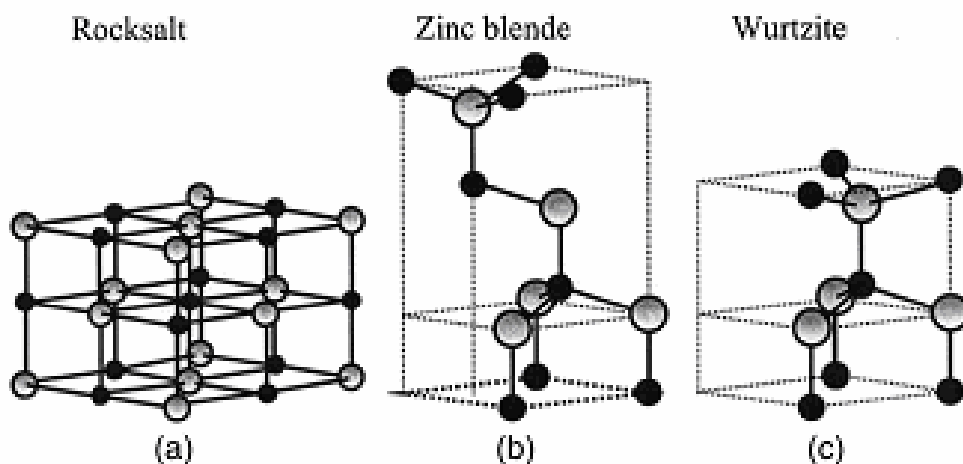


Figure I.8 : Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonale wurtzite.

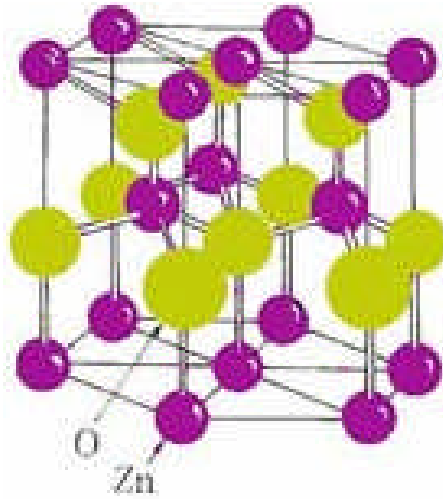


Figure I.9: La structure cristallographique du ZnO (wurtzite) [11].

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn – O [19].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau II.3, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [19], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [20].

Tableau I.3: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [21]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [22]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [23]

On dit que la formule de coordinnence est : L'empilement de la structure wurzite est AaBbA de plans Zn et O successivement. La maille élémentaire est de type prismatique, constituée de:

- deux atomes de Zn occupant les sites : (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2)
- deux atomes de O occupant les sites : (0, 0, 3/8) et (1/3, 2/3, 7/8)

L'oxyde de zinc appartient au groupe spatial $P6_3mc$ [7,18] il possède:

- un réseau primitif
- un axe hélicoïdal 6_3 d'ordre 6, parallèle à l'axe [0001], constitué d'une rotation de $\frac{\pi}{3}$ autour de l'axe c plus une translation de $\frac{1}{2}c$.
- un miroir plan de type $(01\bar{1}0)$ perpendiculaire à l'axe $[01\bar{1}0]$ et parallèle au plan formé par les axes a et c.
- un plan de glissement c perpendiculaire à l'axe $[01\bar{1}0]$ et parallèle au plan $(01\bar{1}0)$, qui est la combinaison d'un miroir plan m et une translation de $\frac{1}{2}c$.

D'autre part le ZnO appartient à la classe cristalline $6mm$.

Vu la disposition alternée des atomes, la structure wurzite de ZnO présente une polarité cristallographique le long de l'axe [0001].

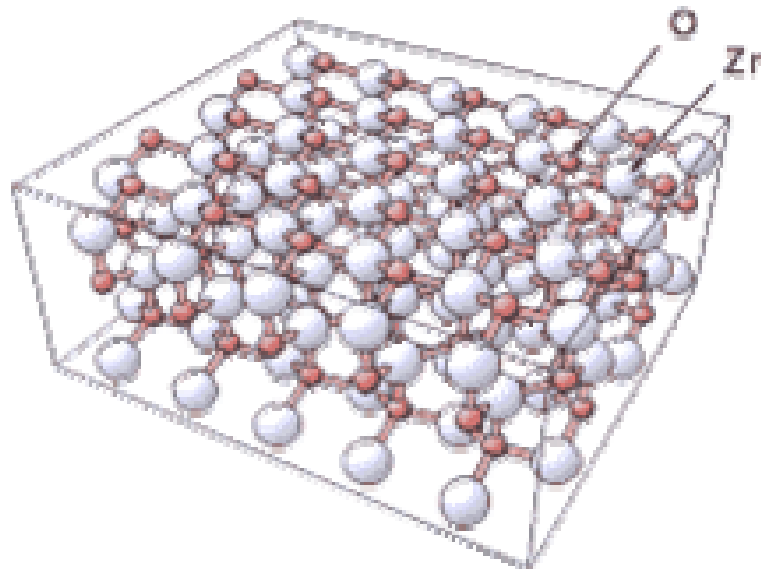


Figure I.10: Structure hexagonale wurzite de ZnO l'axe c perpendiculaire à la surface [19].

Tableau I.4: Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc

Réseau	Hexagonal, wurtzite
Paramètre de maille	A= 3,2499 Å c/a=1,6019 c=5,2060 Å
Distance entre O ²⁻ et Zn ⁺² , les plus proche voisins	Suivant l'axe c d=1,96 Å Pour les trois autres d=1,98 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.	Zn ⁺² =0,74 Å O ²⁻ =1,24 Å

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.1})$$

Où R_a et R_c représentent le rayon de l'anion et celui du cation respectivement.

L'origine de cette condition provient de la considération suivante:

- Pour une structure H.C, on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c, \quad \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.2})$$

$$2R_a < a \quad (\text{I.3})$$

- Comme la structure HC dérive de la structure C.F.C. de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.4})$$

I.8.1. 2. L'énergie cristalline de cohésion

L'énergie de liaison est l'énergie nécessaire pour former le cristal à partir des ions qui le composent pris à l'état gazeux. Ou bien c'est l'énergie totale de liaison des ions dans le cristal. En thermodynamique cette énergie correspond à la quantité de chaleur échangée pendant la réaction chimique pour former le cristal. Cette quantité de chaleur est égale à la variation de l'énergie de l'enthalpie ΔH , donc on peut écrire :

$$E = \Delta H \quad (I. 5)$$

Cette énergie de liaison des cristaux ioniques comporte essentiellement deux termes, un terme qui représente l'énergie d'attraction et l'autre représente l'énergie de répulsion.

$$E = E_{att} + E_{rép} \quad (I.6)$$

D'après l'approximation de Born-Mayer, l'énergie totale E donnée en fonction de la distance r séparant les atomes les plus proches voisins par la relation suivante :

$$E = \Delta H = - \left[Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2 \cdot N_a \cdot \frac{M}{r} \right] + B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (I.7)$$

Où Z^+ , Z^- les nombres atomiques pour les deux types d'ions (cation et anion),

M est la constante de Madelung.

B est une constante, qui peut être déterminée en minimisant l'énergie E par rapport à r.

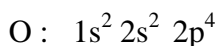
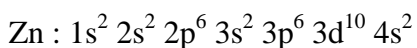
$$E_{équi} = - \left[\frac{Z^+ \cdot Z^- \cdot e^2 \cdot N_a \cdot M}{r_0} \right] \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \quad (I.8)$$

ρ Peut être déterminé expérimentalement en faisant appel à la compressibilité des solides [15,16]. Dans le cas de ZnO on trouve que :

$$E_{équi} = -255.98 \text{ Kcal/mol}$$

I.8.1.3. Structure électrique de bandes :

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de zinc a les configurations suivantes :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

L'observation de la figure I.11 montre que le ZnO est un semi conducteur à gap directe [24], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point Γ de la zone de brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV, et lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. D'autre part, le ZnO possède une bande excitonique très large (=60meV) qui est la plus large dans la famille II-VI [27]. Ce qui nous permettons de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante.

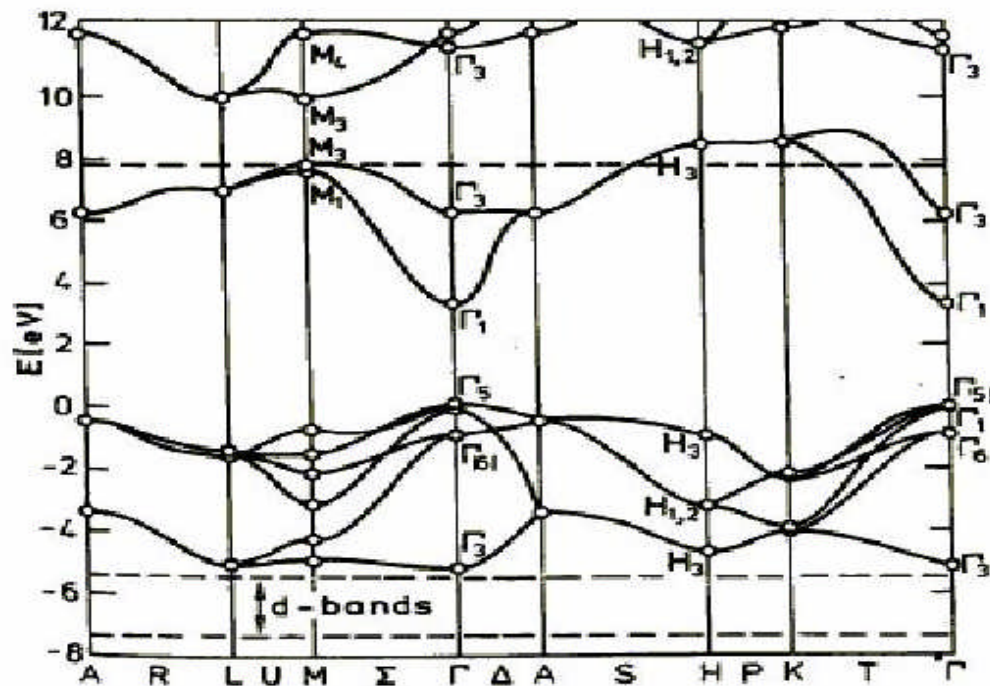


Figure I.11 : Structure des bandes d'énergie de ZnO [28].

I.8.2. Propriétés optiques et luminescence :

Le tableau II.5 indique quelques propriétés optiques de ZnO. Ces dernières sont très sensibles à la présence d'impuretés, les études par photoluminescence [28] ont montré que la présence de Li favorise une émission visible centrale autour de 600 nm, cette émission noté DAP résulte d'une transition radiative d'un électron situé à un niveau donneur vers le niveau accepteur de Li. La présence des ions de Fe^{+3} donne elle aussi naissance à une émission visible centré autour de 700 nm. D'autre part on note que les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence des centres isoélectroniques tel que Hg par exemple, ces centres jouent le rôle des centres de recombinaison pour les porteurs de charges, dans le cas de Hg l'étude réalisé par Tomasini et al [30] a montré la présence d'une bande d'émission situé entre 3.28 et 2.85 eV reliée directement à la présence de Hg dans le spectre de photoluminescence.

Figure I.5. Quelques propriétés optiques de ZnO.

Constante diélectrique	$\varepsilon_{//} = 8.7$ $\varepsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Chen et al. A montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote [31,32], et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit [33,34], cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius :

$$I = I_0 \exp(-E_a / KT_r) \quad (\text{II.9})$$

Avec :

T_r : température de recuit

E_a : énergie d'activation =1.035eV.

D'autre part N. Pawar et al [24] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g=3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [28]. Cette étude a montré une montée abrupte du coefficient d'absorption aux environs de $\lambda=385\text{nm}$ ($E_g=3.3\text{eV}$).

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [29]. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [24,25]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [18,19]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [62].

I.8.3. Propriétés électriques :

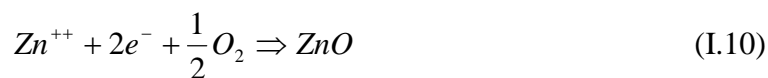
Le tableau I.6 regroupe quelques propriétés électriques de ZnO. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A^{IV}B^{II} qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [26]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [63,64]. Cependant, il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par le dopage :

soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [30] ;

soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻).

Il est intéressant de noter que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [60].

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10²⁰ atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10⁻⁴ Ω.cm) [30]. En général, la grande conductivité des couches d'oxydes pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stoechiométrie peut être due aux lacunes d'anions [32] ou à un excès de cations en position interstitielle [33]. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine. La réaction de formation de ZnO stoechiométrique [18].



Dernièrement la conductivité de type p a été obtenue par Wyckoff [64], ce qui était impossible avant.

Les propriétés électriques de ZnO ont été étudiées depuis longtemps ce qui lui permis d'avoir un très vaste domaine d'utilisation, mais les faibles valeurs de la mobilité des porteurs ne lui permettent pas une quelconque compétition dans le domaine des composants électriques. Cependant ce problème est résolu maintenant avec l'utilisation de la méthode SVP (Seeded Vapor Phase) dans la préparation des monocristaux de ZnO par Eagle-Picher, où des mobilités de l'ordre de 200 cm²/V.s à 300 K ont été remarqué [65]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO surtout les cristaux non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions

thermodynamiques de croissance de ces cristaux [66,67]. L'effet de la non stœchiométrie sur les propriétés électriques de ZnO a été étudiée par plusieurs auteurs dont Majumder et al [61].

De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux. Par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge [42, 43, 62], cependant un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faible résistivité [44,45].

I.9. Différents types de défauts dans le ZnO :

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....).

Tableau I.6. Quelques propriétés électriques de ZnO.

Nature de la bande interdite	directe
Largeur de la bande interdite à 4.2 k	3.4eV
Largeur de la bande interdite à 300 k	3.34 ± 0.02 (eV)
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.60 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Résistivité maximale	$10^6 \text{ } \Omega.\text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \text{ } \Omega.\text{cm}$

Chapitre II

Élaboration et dopage des couches minces de ZnO

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray ultrasonique « pulvérisation ultrasonique ». Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [15,16]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats [83]. À partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

Pour cette raison nous avons réalisé, un banc de dépôt de couches minces par spray ultrasonique. Celui-ci sera détaillé par la suite.

II.2. La technique de spray ultrasonique

II.2.1. Pulvérisation ultrasonique des liquides

La pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations [19]. Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- distribution très étroite du diamètre des gouttelettes;
- possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante ;
- possibilité de pulvériser de très petits débits ;
- grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz;
- très faible consommation d'énergie.

II.2.2. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II.1.

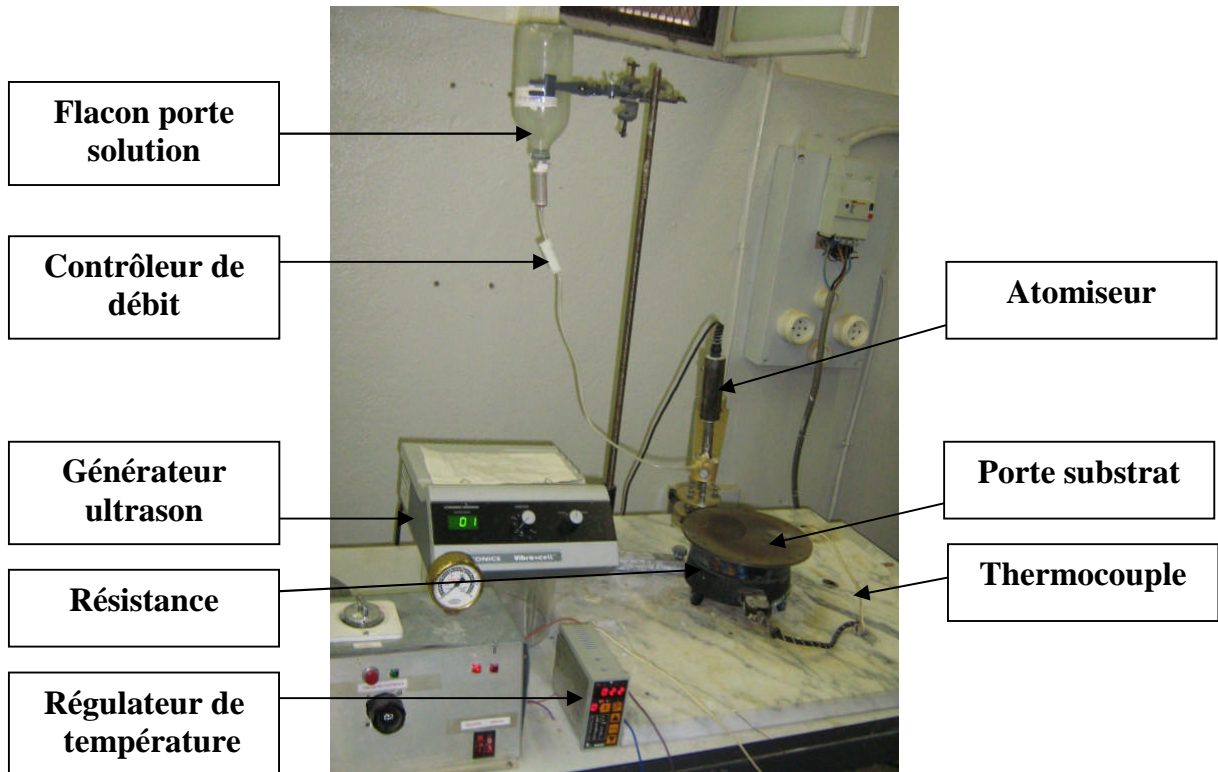


Figure II.1 : Le dispositif complet de déposition de couche mince par la technique de Spray Ultrasonique.

II.2.2.1. Description du rôle des éléments du montage :

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray ultrasonique et son optimisation par l'étude des effets, des paramètres de dépôt sur la qualité des films.

Les principaux éléments du montage sont :

- Un porte substrat : c'est un plateau de diamètre 25cm , chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un

thermocouple de type K (chromel-alumel). Cette température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 500°C.

- Un flacon porte solution : alimente par gravité un nozzle à faible débit.
- Un générateur à ultrason d'une fréquence de 40 KHz : qui permet de transformer la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines de 40 µm de diamètre, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- Dans notre travail, nous avons utilisé un seul type de solution source : Acétate de Zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$), la solution utilisée ont une grande pureté chimique.

II.2.3. Préparation des substrats :

II.2.3.1. Choix du substrat de dépôt

Les couches de ZnO étudiées sont déposées sur deux types de substrats:

i). Substrats en verre (solide glass)

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.

ii). Substrats en silicium monocristallin

ceux-ci sont adaptés avec la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Dans notre étude nous avons choisi ces substrats pour la détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie et éventuellement pour l'étude électrique de l'hétérojonction ZnO/C-Si.

II.2.3.2. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'oeil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour effectuer une étude opto-electrique des couches minces de ZnO, nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium monocristallin dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyer dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir.

Les substrats réactifs à l'air " cas de silicium" sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

II.2.4. Préparation des solutions :

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrate ou chlorures en métalets.) sont dissous dans le méthanol ou l'eau distillée (dissolvant) selon le rapport molaire désiré.

Dans ce travail, nous avons utilisé :

Acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$), On a comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0.1M). En plus de la couche mince ZnO non dopée, nous avons préparé trois séries de couches dont l'une est dopées en Indium et deux en Aluminium. Les conditions de préparations des couches sont présentés dans le tableauII.1. L'objectif de ce travail est d'étudier les effets de chaque dopant (In, Al), de sa concentration (0-8%) dans la solution de départ, ainsi que son origine sur les diverses propriétés des couches ZnO. Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons. Préparé de chaque série des différentes concentrations.

II.3. L'acétate de zinc :



Figure II.2 : *L'acétate de zinc.*

II.3.1. Propriétés physiques :

Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique

La formule moléculaire : $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Formule Wt. 219.50

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209,38 (g/mole)

Densité : 1,735 g/ml à 20°C

Point de fusion : 237°C

II.3.2. Les sources des dopages :

Nous avons utilisé trois sources de dopants :

- Deux sources en aluminium : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
- Une source en indium : InCl_3

✚ Aluminium Sulfate Octadecahydrate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$):

Le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ est formé par la combinaison de deux cations aluminium (Al^{3+}) et de trois anions sulfate (SO_4^{2-}). Il est utilisé actuellement dans le

traitement des eaux. On le trouve dans le commerce sous forme de cristaux ayant les propriétés suivantes :

État physique: Solide

Apparence: blanc

pH: Acide dans la solution.

Température de décomposition: 189 °C

Solubilité: 86.9% à 32 °C

La formule moléculaire: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

La masse molaire: 666.377 (g/mol)

Stabilité chimique: Écurie.

Conditions éviter: matières incompatibles, humidité.

Incompatibilités avec les autres matières: incompatible avec les oxydant agents forts.

Se décompose dans l'eau et peut produire des quantités de chaleur ou de pression.

Produits de la Décomposition hasardeux: Oxydes de soufre, oxyde aluminium.



Figure II.3 : photo de la source de dopage de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

🚩 Nitrate d'Aluminium Nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$):

Le nitrate d'Aluminium est un sel d'aluminium et acide nitrique, en existe normalement comme un hydrate cristallin. Il être préparé facilement par la réaction d'hydroxyde aluminium avec l'acide nitrique.

Propriétés physiques :

Nom systématique : Nitrate d'Aluminium Nonahydrate

Formule moléculaire : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Masse molaire : 375.13 g/mol

Apparence : incolore à blanc solide, hygroscopique

Densité et phase >1 g/cm³

Solubilité dans l'eau 60.0 du g/100 ml (0°C)

Point fondant : 73°C

Le point d'ébullition : se décompose à 135°C



FigureII.4 : photo de la source de dopage de Al (NO₃)₃

🚦 le Chlorure d'Indium (In Cl₃) :

Le chlorure d'indium est le composé chimique dont la formule est InCl₃. Ce sel incolore trouve quelque usage dans la synthèse organique comme un Lewis acide. C'est aussi les dérivés solubles les plus disponibles d'indium.

Propriétés physiques :

Formule moléculaire : In Cl₃

Masse molaire : 221.18 g/mol

Apparence : petits cercles rouges

Densité et phase: 3.46 g/cm³, solide,

Solubilité dans l'eau : soluble, exothermique

Point fondant : 586 °C

Le point d'ébullition : 800 °C (idéalisé 498 °C dans un vide)

II.4. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO sont représentées sur le tableau .II.1 :

Tableau.II. 1 : tableau récapitulatif des 3 séries de dépôt.

Solution Acétate de Zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$) (0.1M)	Dopage (% wt)	Temps de dépôt (min)	Température du substrat (°C)
Non dopé	0	10	350
Dopé à <i>In.</i> Source (Cl_3)	2	10	350
	4	10	350
	6	10	350
	8	10	350
Dope à <i>Al.</i> Source (NO_3) ₃	2	10	350
	4	10	350
	6	10	350
	8	10	350
Dope à <i>Al.</i> Source (SO_4) ₃	2	10	350
	4	10	350
	6	10	350
	8	10	350
	10	10	350

II.5. Déposition des couches

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes :

On place la porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrats est chauffé progressivement de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour les dépôts (350°C).. Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution l'amplitude de l'onde sonore et le type de pulsation (dans notre travail nous avons utilisé des

pulsations continues). des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser le verres, ensuite on récupère nos échantillons.

II.6. Les paramètres modulables :

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés.

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés du précurseur, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat néanmoins la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche.

Dans cette technique, le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées [11]. Le contrôle du flux de matière, relativement peu précis et difficile à ajuster, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

Dans cette étape d'optimisation de notre système nous avons fait varier au seni de notre équipe, presque tous les paramètres cités ci-dessus. Sauf que, d'après les références [12], les variables les plus importantes qui commandent la conductivité du matériau sont le dopage et la température de substrat. C'est pourquoi nous avons choisi une température de substrat fixe à 350°C, température optimale préconisée par des travaux ultérieurs [15,16] effectués dans notre laboratoire. Le paramètre dopage qui constitue l'objet de notre travail a été exploré selon le type du dopant, Sa concentration dans la solution et sur origine afin d'obtenir des couches ZnO suffisamment transparentes et conductrices.

II.7. Dopage en semi conducteur :

II.7.1. Conduction dans les semi-conducteurs :

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de

conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal [70].

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une *bande interdite* que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon). La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en terme de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p .

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous : $n = p = n_i$; n_i est la concentration intrinsèque. Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

On a toujours la loi d'action de masse: $\bar{p} \bar{n} = n_i^2$

II.7.2. Dopage de type N et de type P :

Il existe deux types de dopage :

II.7.2.1. Dopage de type N :

Les semi-conducteurs de type N sont appelés semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage N est de produire un excès d'électrons porteurs dans le semiconducteur. Afin de comprendre comment un tel dopage s'effectue, considérons le cas du silicium (Si). Les atomes de Si ont quatre électrons de valence, chacun étant lié à un atome Si voisin par une liaison covalente. Si un atome ayant cinq électrons de valence, comme ceux du groupe V (VA) de la table périodique (par exemple, le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb)), est incorporé dans le réseau cristallin, alors cet atome présentera quatre liaisons covalentes et un électron libre. Cet électron, qui n'est pas un électron de liaison, n'est que faiblement lié à l'atome et peut être facilement excité vers la bande de conduction. Aux températures ordinaires, quasiment tous ces électrons le sont. Comme l'excitation de ces électrons ne conduit pas à la formation de trous dans ce genre de matériau, le nombre d'électrons dépasse de loin le nombre de trous. Les électrons sont des *porteurs majoritaires* et les trous des porteurs minoritaires. Et parce que les atomes à

cinq électrons ont un électron supplémentaire à « donner », ils sont appelés atomes donneurs. Les matériaux ainsi formés sont appelés semiconducteurs de type *N* parce qu'ils contiennent un excès d'électrons négativement chargés.

II.7.2.2. Dopage de type P :

Les semiconducteurs de type P sont également des semiconducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage *P* est de créer un excès de trous. Dans ce cas, un atome trivalent, généralement un atome de Bore, est substitué à un atome de silicium dans le réseau cristallin. En conséquence, il manque un électron pour l'une des quatre liaisons covalentes des atomes de silicium adjacents, et l'atome peut accepter un électron pour compléter cette quatrième liaison, formant ainsi un trou. Quand le dopage est suffisant, le nombre de trous dépasse de loin le nombre d'électrons. Les trous sont alors des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires sont appelés accepteurs.

- le dopage de **type N**, qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont **négativement** chargés ;
- le dopage de **type P**, qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme **positivement** chargés.

Les schémas suivants présentent des exemples de dopage du Silicium respectivement par du Phosphore (dopage *N*) et du Bore (dopage *P*). Dans le cas du Phosphore (à gauche), un électron supplémentaire est amené. Dans le cas du Bore (à droite), il manque un électron ; c'est donc un trou d'électron qui est amené.

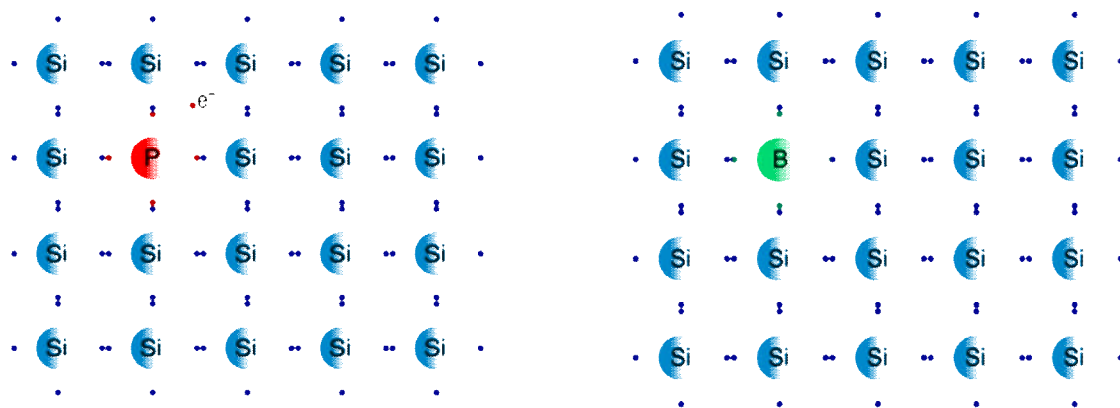


Figure II. 5: Dopage du silicium par du Phosphore (*N*) et du Bore (*P*).

II.7.2.3. Atomes donneurs et accepteurs :

L'atome d'impureté provoque des effets qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans la classification périodique de Mendeleïev, par rapport à la colonne de l'atome qu'il remplace.

- Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont **isovalents** (ou *isoélectriques*). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit **accepteur** (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage **P**.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit **donneur** (d'électron). C'est un dopage **N**.

Un même atome dopant peut être à la fois donneur et accepteur : il est alors dit **amphotère**. C'est par exemple le cas du Silicium (Si, colonne IV), qui est un dopant de l'Arséniure de gallium (AsGa) : si le Si se met en substitution d'un atome de Gallium (colonne III), il est donneur d'électron. S'il est en substitution d'un atome d'Arsenic (colonne V), il est accepteur.

Si l'énergie d'ionisation ΔE est inférieure à l'énergie thermique ambiante kT (où k est la constante de Boltzmann et T la température), alors les atomes d'impuretés sont ionisés à température ambiante.

II.7.3. Modification de la structure en bandes d'énergie :

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le *gap*, entre la bande de conduction et la bande de valence.

Lors d'un dopage N (schéma de gauche), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semiconducteur intrinsèque.

Lors d'un dopage P (schéma de droite), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.

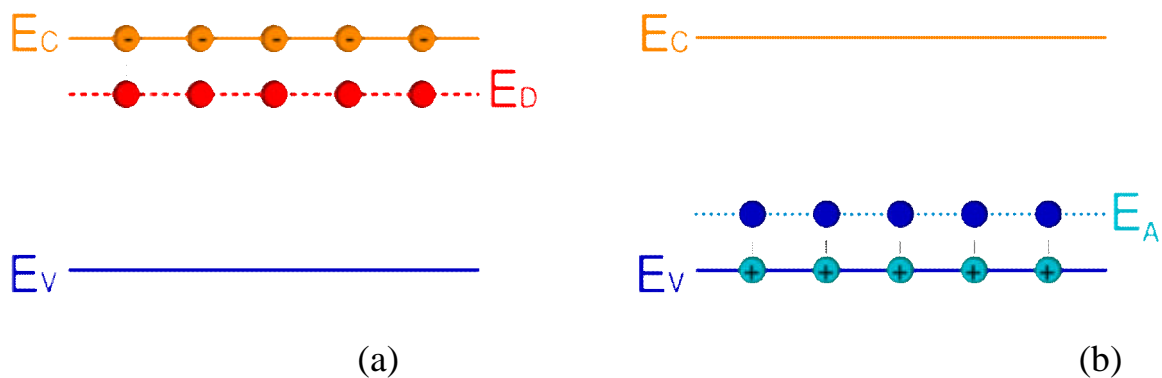


Figure II. 6: (a) Dopage de type n , (b) Dopage de type p .

II.8. Les dopants du ZnO :

II.8.1. Dopage n du ZnO :

Il y a deux groupes des dopants de type n :

Groupe III: Al, Ga, In

✚ En substitution sur les sites Zn.

✚ Conductivité élevée ex : $6.2 \cdot 10^{-4} \text{ (cm)}^{-1}$

Groupe VII : Cl, I

✚ En substitution sur les sites O.

II.8.2. Dopage p du ZnO :

Groupe I : Li, Na, K, Cu, Ag.

✚ Lacunes des sites Zn (pb solubilité faible, niveau profond dans le gap, pb en interstitiel : donneurs)

Groupe V : N, P, As

✚ Lacunes en site O. (faible contribution à la conduction p).

L'approche Azote (N) est la plus prometteuse.

✚ N_2 , N_2O , NH_3 , Zn_3N_2 .

Le dopage p du ZnO est un challenge important et une des clefs du développement des composants en ZnO.

Non intentionnellement dopé le ZnO est un semiconducteur de type n.

Type n :

- Zn en site O.
- Zn_i en site interstitiel.
- Lacune O, V_o .
- Présence de H

En général les semiconducteurs ZnO, GaN, ZnS, ZnSe sont aisément dopés n et très difficilement p. (sauf pour ZnTe) [71].

Chapitre III

Caractérisation des Dépôts

Dans ce chapitre nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces et qui sera suivie d'une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie.

III. Les méthodes des caractérisations :

ZnO est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiquée soit-elle, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré.

Donc pour l'étude de ZnO, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, pour optimiser et observer l'influence de nos paramètres de dépôts qui sont entre autres: L'influence des sources du dopant (aluminium, indium, pourcentage de dopage etc.). C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

La caractérisation des couches ZnO s'appuie sur des méthodes fort variées :

- La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale.
- La spectrophotométrie UV- VIS -NIR pour l'étude de la transmittance.
- La spectrophotométrie photoluminescence.
- L'Ellipsométrie pour les mesures d'épaisseurs.
- La technique de deux pointes pour les mesures électriques.

Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

III.1. Caractérisations optiques :

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètre. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures ellipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

III.1.1. La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.1, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800nm). En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction

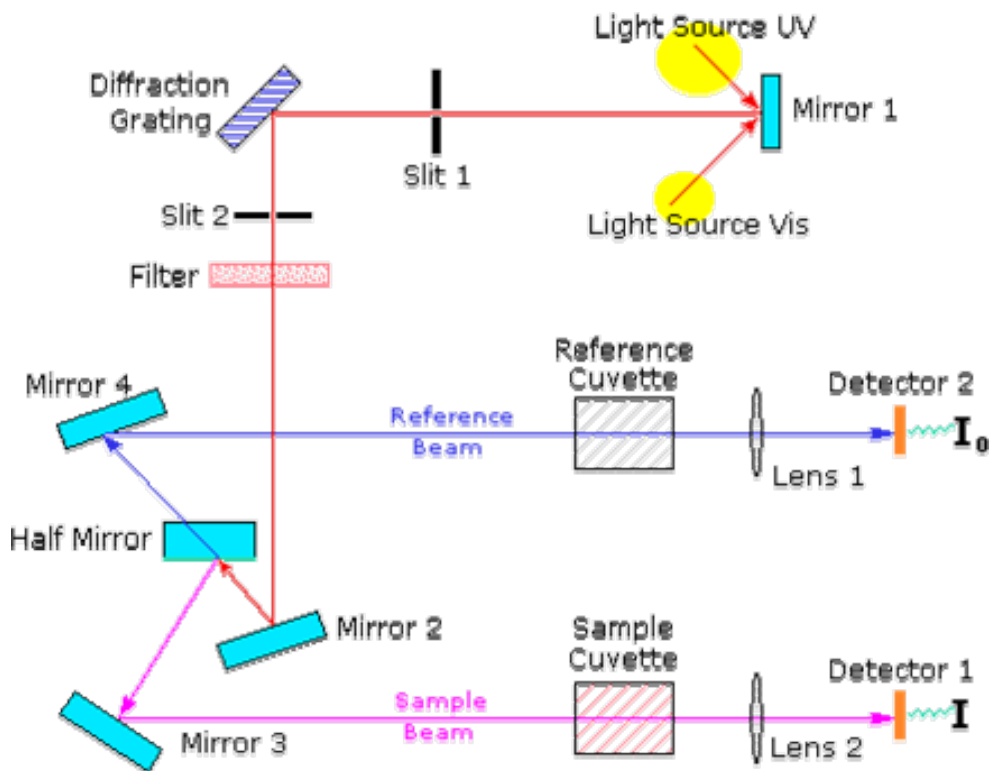


Figure .III.1 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

III.1.2. Mesure de l'épaisseur:

On mesure l'épaisseur d'un échantillon aussi par la Spectroscopie de transmission dans l'intervalle UV-visible. Etant donné que cette méthode permet d'obtenir d'autres informations

que l'épaisseur, elle est décrite dans le paragraphe qui se rapporte à la mesure des propriétés optiques

Nous avons utilisé deux méthodes pour mesurer l'épaisseur de nos échantillons:

III.1.2.1. Les franges d'interférence :

Une région de forte transparence, ou on a observé des franges d'interférence qui sont caractérisés, comme montré sur la figure III.3, par les ondulations de la transmission.

Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure III.2

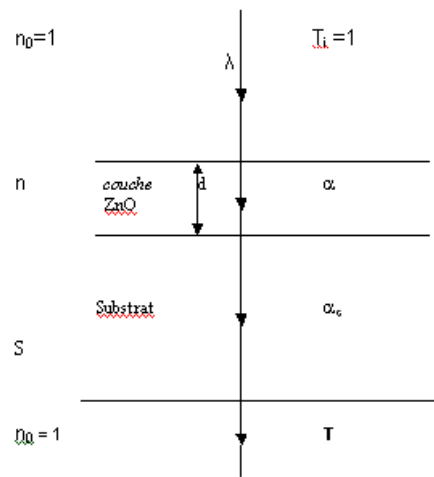


Figure III.2 : système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais .

T est le coefficient de transmission, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement et d représente l'épaisseur du film.

En utilisant les paramètres physiques définis dans la figure III.3 et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche comme suit :

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions

respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure III.3). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [15,16] :

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (\text{III.1})$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{III.2})$$

S : indice de réfraction du substrat

et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \cdot \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{III.3})$$

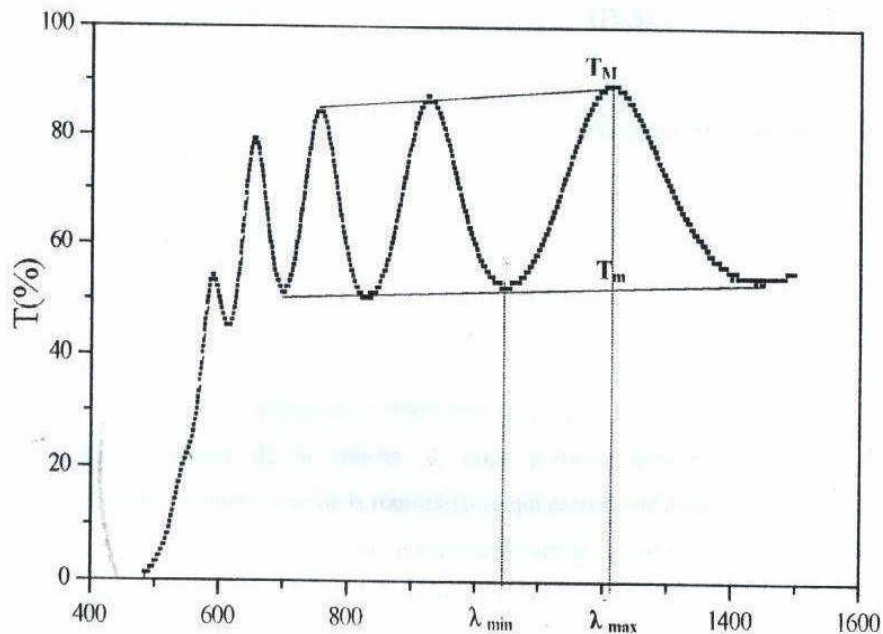
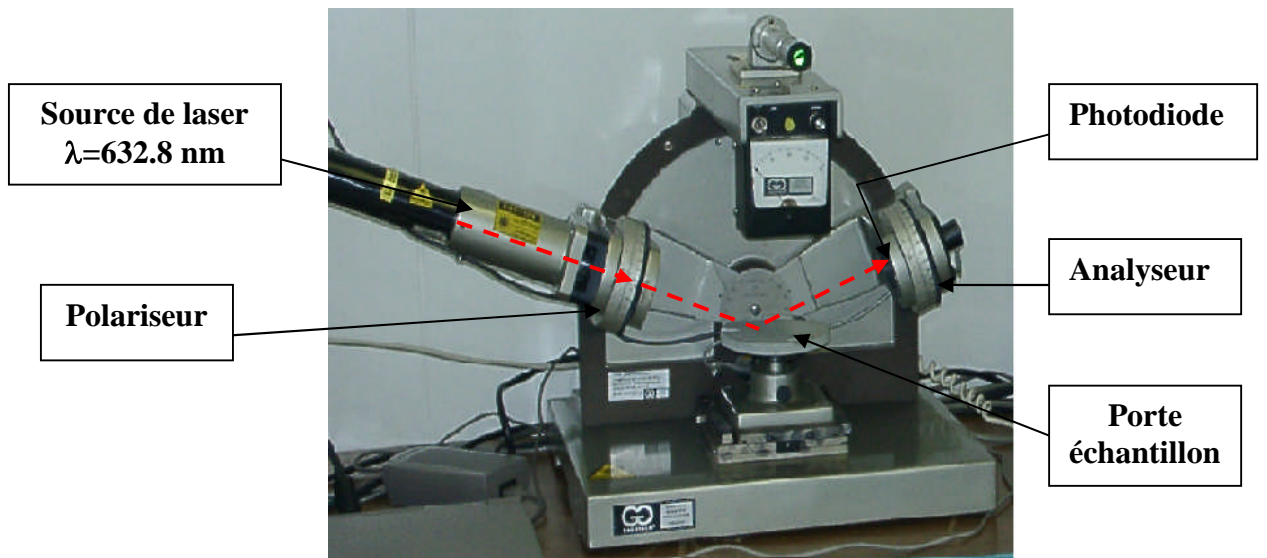


Figure III.3: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

III.1.2.2 L'Ellipsométrie :

L'Ellipsométrie (figure III.4) est une technique d'analyse optique dont l'appareille est constituée d'une source à laser (He-Ne ; $\lambda=6328\text{\AA}$), d'un polariseur, d'un analyseur, un compensateur, un filtre et un détecteur. On peut fixer l'angle d'incidence du faisceau laser à 30,50, ou 70°. Une fois l'appareil est mis en marche, on fixe les bras du polariseur et de l'analyseur sur l'angle 70°, puis on déplace l'échantillon pour que le rayon réfléchi soit bien centré sur l'orifice de l'analyseur, à la fin on manœuvre les tambours du polariseur et de l'analyseur pour avoir une extinction maximale du rayon réfléchi au niveau du détecteur, et on

relève les azimuts de l'appareille, un logiciel est utilisé pour calculer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction .



*Figure III.4 : Ellipsomètre de type Controlab
(He-Ne $\lambda=6328\text{\AA}$).*

III.1.2.3. La profilométrie (mesures mécaniques) :

- **Principe de profilométrie :**

Un palpeur à pointe diamant se déplace à vitesse constante suivant une ligne définie sur la pièce. Ce palpeur, en restant en contact permanent avec la pièce a un mouvement vertical dont l'amplitude est enregistrée électroniquement [69].

- **Mesure de l'épaisseur par profilométrie :**

L'épaisseur des dépôts est mesurée avec un profilomètre à palpeur mécanique placé sur un marbre anti-vibrations dans une salle climatisée.

L'épaisseur des couches est déterminée grâce à une marche obtenue en fixant une pince (mince fil de tungstène) sur le substrat de verre, (Fig.III.5). Plusieurs mesures sont effectuées perpendiculairement à la marche, le long de celle-ci.

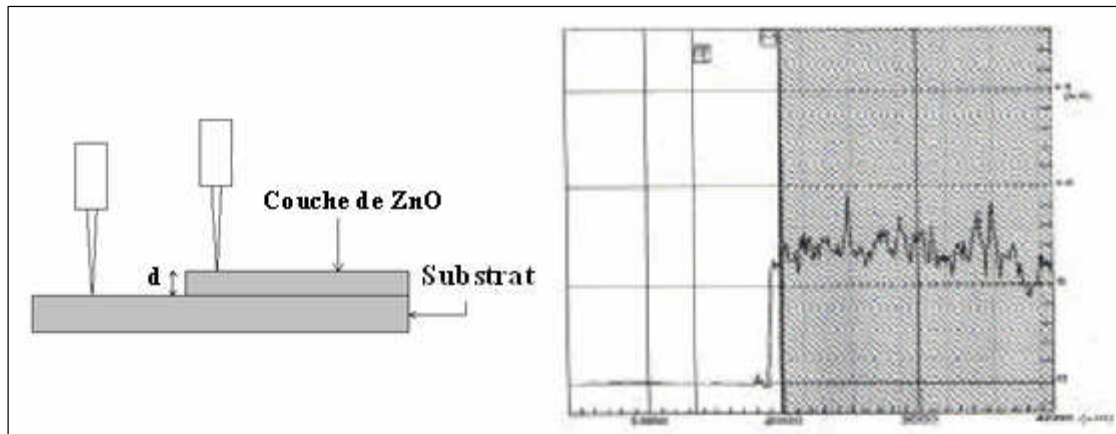


Figure.III.5: Mesure de l'épaisseur au profilomètre [38].

III.1.3.Mesure des propriétés optiques:

Les propriétés optiques du ZnO ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de transmission :

La transmission des nos couches minces de ZnO a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (UV-3101 PC –SHIMADZU) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre + la couche) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 800nm avec une résolution de 5nm .

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).

A partir d'un spectre de transmission obtenu dans ce domaine où les franges d'interférences sont dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche analysée, on peut extraire l'épaisseur de l'échantillon.

Par ailleurs, grâce aux interférences, nous pouvons déterminer l'indice optique dans le visible.

Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure.III.6.

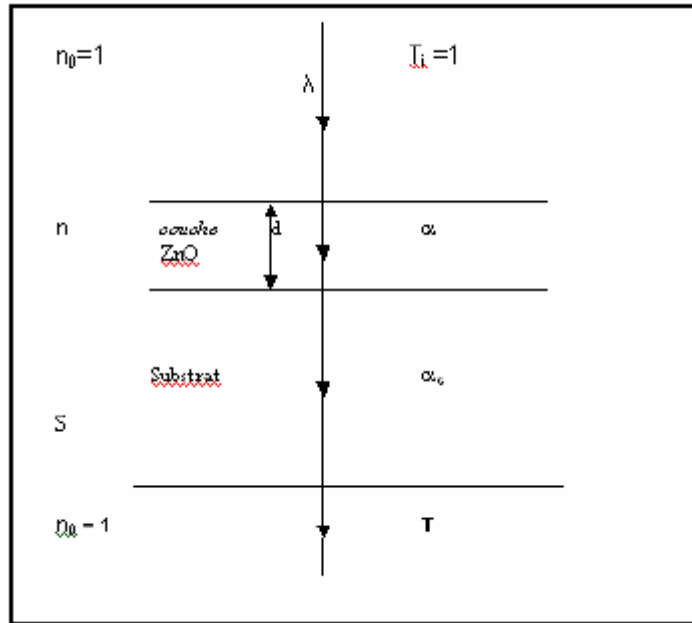


Figure.III.6. système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

T est la transmission, **α** est le coefficient d'absorption du film, **λ** est la longueur d'onde de la lumière incidente, **n** et **s** sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement et **d** est l'épaisseur de film.

Vu la fonction de transmission **T**, en utilisant les paramètres physiques définis dans la figure, l'indice de réfraction **n** de film est déterminé par les relations [97]:

$$n_{1,2} = \left[N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2}$$

Où :

$$N = 2S \cdot \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right)$$

n : est l'indice de réfraction de la couche.

T_M : la transmittance maximale.

T_m : la transmittance minimale.

Dans notre cas, nous avons utilisé un substrat en verre qui a un indice de réfraction **S=1.45**.

L'épaisseur du film est déduite à partir de la relation ci-dessous :

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)$$

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. On définit par la suite le gap optique E_g .

Selon la loi de Beer-Lamert :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{III. 4})$$

où:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{III. 5})$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

On constate qu'à partir d'un spectre de transmission dans le visible, on peut rapidement déterminer l'épaisseur du matériau n , λ et le gap optique.

Pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III. 6})$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que

$h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses

(c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , figure.III.7.

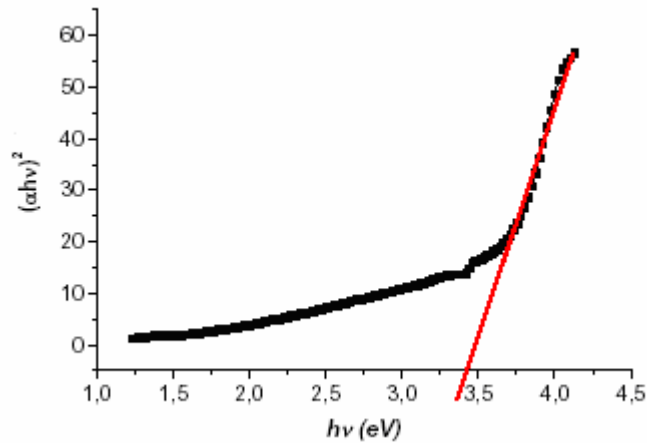


Figure.III.7 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv pour une couche mince de ZnO.

III.1.3.1 Détermination de l'énergie d'Urbach :

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [23] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad (\text{III.7})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de hv , on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} .

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_{00}} \quad (\text{III.8})$$

III.2. Mesure des propriétés structurales :

III.2.1. Diffraction de rayons X :

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique des couches de ZnO.

III.2.2. Principe :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la figure.III.8. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur,

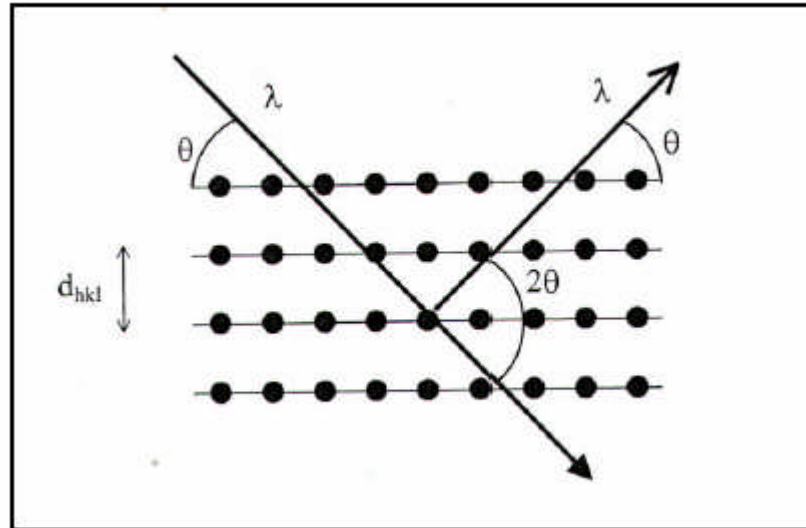


Figure. III.8. Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III. 9})$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, enfin, λ la longueur d'onde des photons X.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro-contraintes et la présence d'une texture [68].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cadre de notre étude, ont été utilisés :

- BRUKER - AXS type D8 ; les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK α , ayant une longueur d'onde de 1.541838 Å, avec un tension d'accélération de 30kV et un courant de 40 mA.



Figure. III.8. diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).

Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stochiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur la Fig.III.9 [33]. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

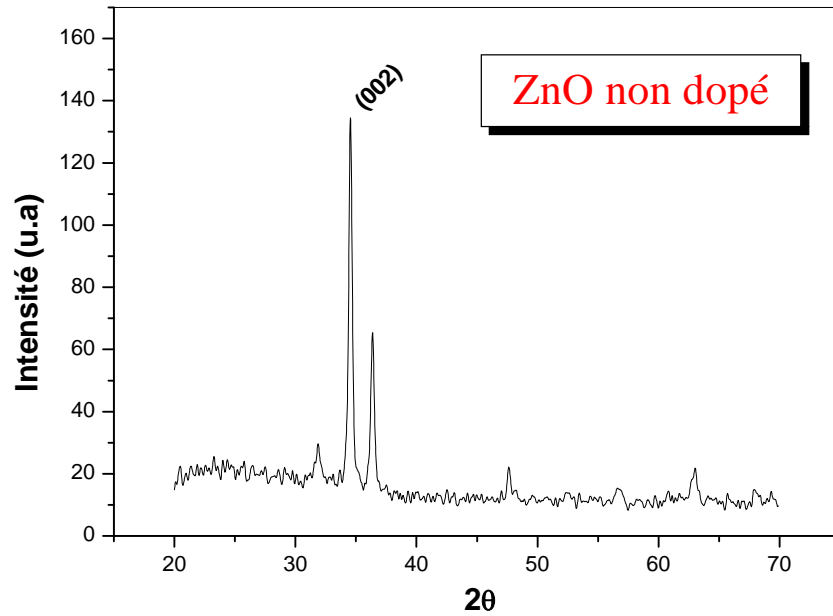


Figure.III.9. Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO.

III.2.3. Détermination des contraintes et de la taille des grains :

III.2.3.1. Taille des gains

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [9,10]

$$D = \frac{(0.9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{III.10})$$

Où :

D est la taille des grains ([D] = nm), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure.III.10).

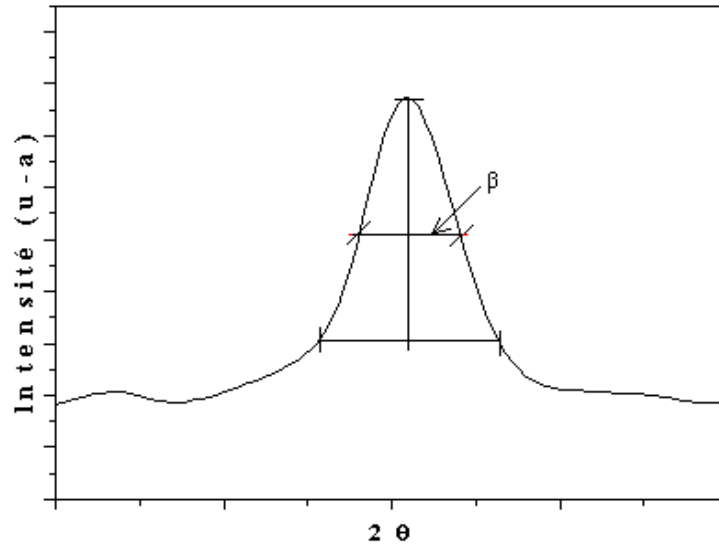


Fig.III.10: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X

III.2.3.2. Détermination des contraintes :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter réticulaire d intervenir les paramètres de maille de l'échantillon.

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{III.11})$$

a et c étant les paramètres de maille.

De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels $h=k=0, l=2$.

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeur théorique $c_0 = 5.205$ paramètre de maille de ZnO.

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [69] :

$$\sigma = \left(2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{\text{couche}}}{C_{13}} \right) e_{zz}, \quad (\text{III.12})$$

$$\text{Avec } C_{33}^{\text{couche}} = \frac{0,99 C_{33}^{\text{cristal}}}{(1 - e_{zz})^4} \quad \text{et} \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0},$$

Où C_{ij} les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes :

$C_{11} = 209.7 \text{ GPa}$, $C_{12} = 121.1 \text{ GPa}$, $C_{13} = 105.1 \text{ GPa}$, $C_{33} = 210.9 \text{ GPa}$

III.3. Mesure des propriétés électriques :

Pour calculer la résistivité de nos échantillons nous avons utilisé la méthode de deux pointes. Cette méthode est basée sur la loi d'Ohm, on repose sur la mesure d'un courant électrique traversant la couche ZnO générée par l'application d'une différence de potentiel.

III.3.1. La technique des deux pointes :

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couches, la structure résultante est appelée *sandwich*. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance interélectrodes valant 2mm (figure III.11).

La différence de potentielle V entre les deux points [12] est :

$$V = R.I \quad (\text{III.13})$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

I : le courant qui passe entre les points.

R : la résistance de la couche.

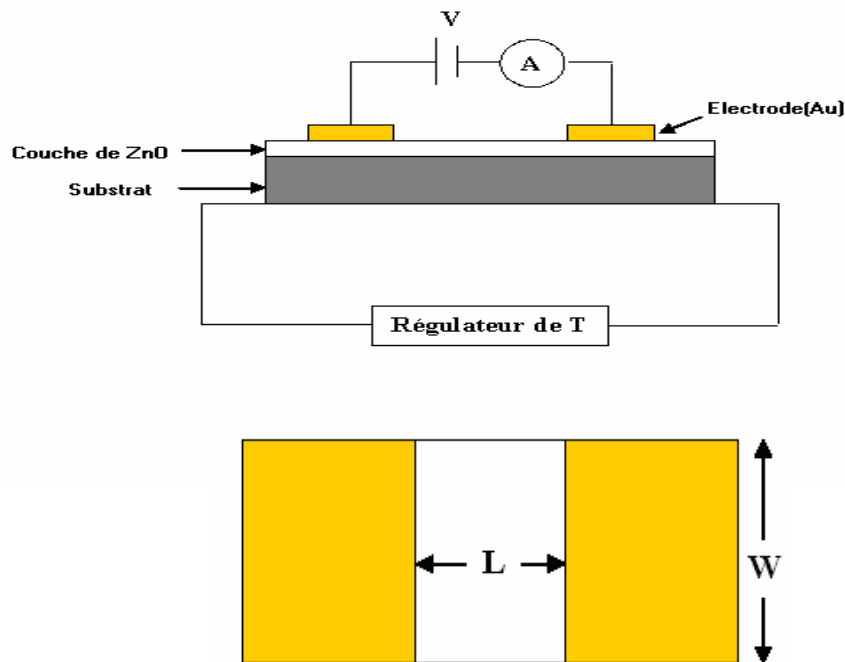


Figure III.11 : Schéma électrique du système deux points.

III.3.2. Mesure de la conductivité

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension (I (V)). En variant la tension de polarisation de 0-40V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampairmètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-12} A. Ces courbes nous serviront pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire I (V) (fig.III.12). Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique, R, de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes L, l'épaisseur d, et W la section de la couche conductrice. La conductivité σ est liée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{S}\right)\left(\frac{1}{R}\right) \quad (\text{III.14})$$

III.3.3. calcul de l'énergie d'activation

Lorsque' on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croit suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (\text{III.15})$$

E_a : est l'énergie d'activation (eV).

K : constante de boltzmann.

En variant la température de l'échantillon de 20-80°C avec pas de 10°C, dans l'intervalle, nous avons déterminé la conductivité pour chaque température, suivant la relation donnée dans le paragraphe précédent. Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, donne une courbe linéaire, et l'exploitation de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation (Fig. III.13).

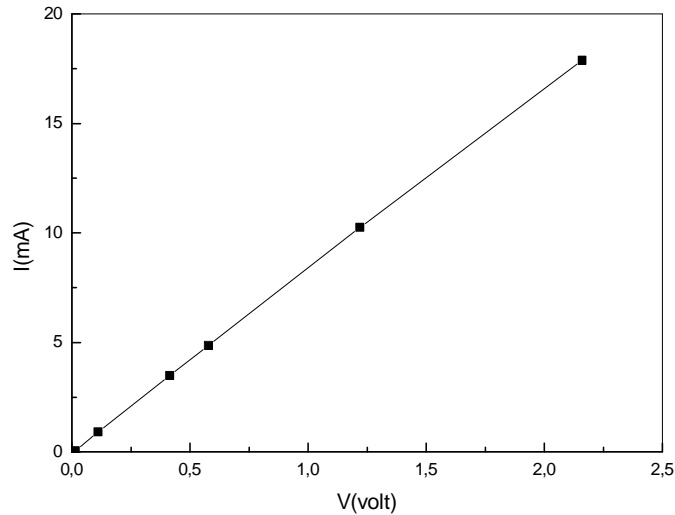


Figure.III.12 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

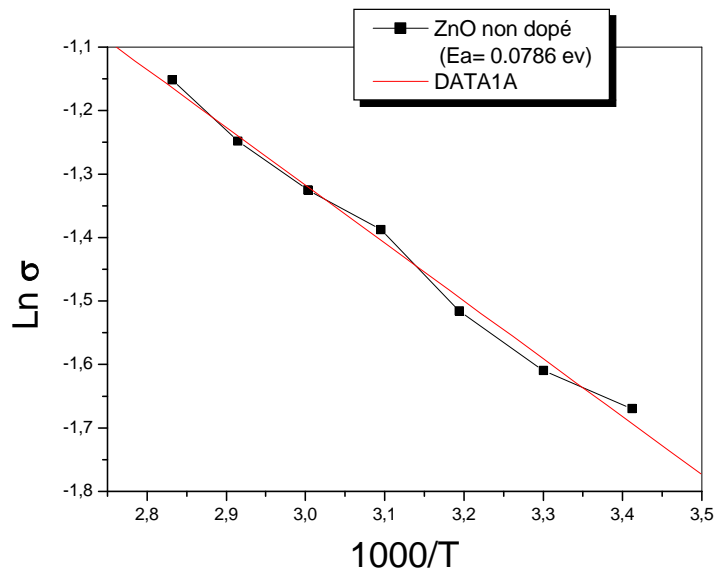


Figure.III.13 : Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour de la détermination de l'énergie d'activation.

Chapitre IV
Résultats et Discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé et non dopé déposées par la technique de spray ultrasonique. L'influence du dopage sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes. La transmission optique dans le UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique et l'indice de réfraction. Enfin, la technique des deux pointes pour la conductivité électrique et l'énergie d'activation. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre III.

IV.2. Cinétique de croissance des films :

Sur la figure IV.1 nous avons rapporté, pour trois dopants ($Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, $In(Cl_3)$), la variation de la vitesse de croissance en fonction du pourcentage de dopage. D'après la figure IV.1 on constate que la vitesse est très sensible à la concentration et à la nature du dopant. La différence entre le comportement des solutions utilisées est due à celle de l'enthalpie de dissociation et la nature chimique de chaque précurseur. Il faut rappeler que l'enthalpie de dissociation de l'acétate de Zinc est égale à 0.1 Kcal/mol (0.043 eV) tandis que celle du nitrate de Zinc est de 10 Kcal/mol (0.43 eV). Ces valeurs montrent qu'en phase de dépôt, l'acétate se dissocie plus facilement que le nitrate. Ceci explique, à la température de substrat de 350°C, la valeur élevée de la vitesse de croissance obtenue dans le cas des films déposés avec l'acétate. Cette vitesse vaut, pratiquement, le double de celle des films déposés avec du nitrate. Dans la gamme de température explorée dans cette étude, l'influence de la température du substrat sur la vitesse de croissance dépend de la nature du précurseur.

L'acétate de zinc a une enthalpie de dissociation très faible (0.1 Kcal/mol), par conséquent, le contrôle de la vitesse de croissance par la dissociation du précurseur s'effectue à des températures plus basses que celles utilisées dans notre étude. De ce fait, nous n'avons observé que deux gammes de température influant sur la cinétique de croissance des films élaborés à partir de l'acétate de zinc (figure IV.1). Par ailleurs, dans le cas de faibles températures de substrat 200-250 °C, en étudiant la cinétique de croissance des films ZnO déposés à partir de l'acétate, Ayouchi et al [14] ont observé une diminution de la vitesse de croissance. Ce résultat montre que le phénomène de dissociation de l'acétate de zinc et son impact sur la cinétique de croissance se fait apparaître à des températures de dépôt plus basses que pour les autres précurseurs.

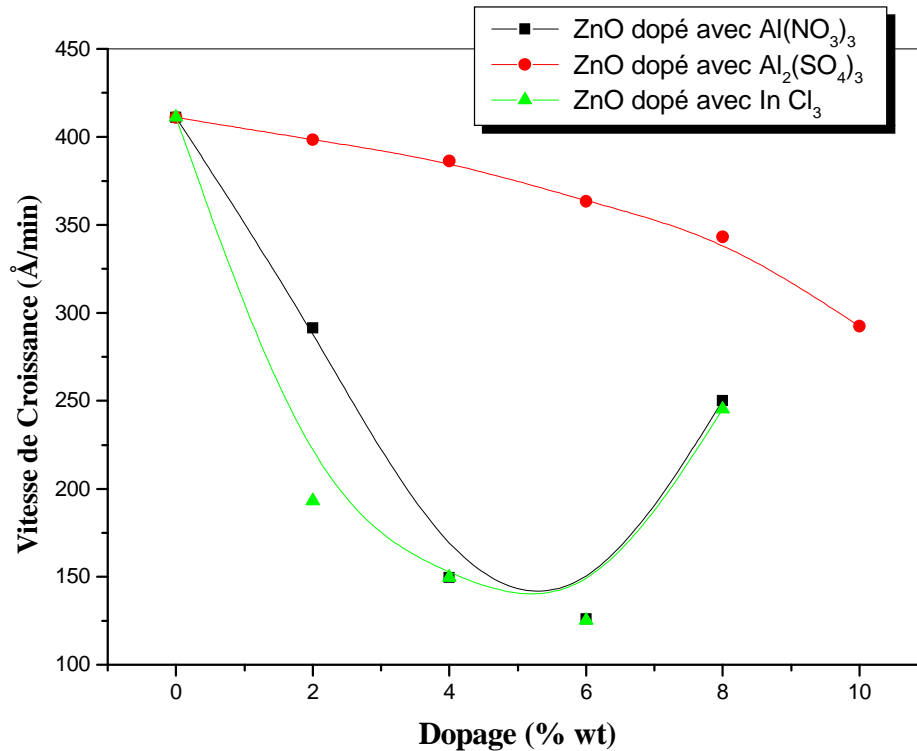


Figure IV.1 : Variation de la vitesse de croissance des films ZnO dopés (■ : $Al(NO_3)_3$, ● : $Al_2(SO_4)_3$, ▲ : $InCl_3$) et non dopé.

IV.3. Propriétés structurales :

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être effectuée par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction de RX. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est du type SIEMENS D8 advance Bruker AXS à anode en cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde de $\lambda_{K\alpha} (Cu) = 1.5405 \text{ \AA}$ et un monochromateur en graphite.

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de ZnO dopées et non dopées. Ces dernières, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, polycristallines ou bien amorphe. Dans l'état cristallin, les films présentent une orientation préférentielle selon l'axe c de direction (002), ce qui confirme la structure de Wurtzite des films. Les spectres de diffraction des rayons X de trois séries de couches minces de ZnO sont présentés ci-dessous. Elles montrent l'influence du pourcentage de dopage des différents dopants ($Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, $InCl_3$) sur les évolutions des pics qui caractérisent les orientations dans le réseau.

Nous avons rapporté, sur les figures IV.2, IV.3 et IV.4, les spectres de diffraction des rayons X du ZnO pour différents pourcentages de dopage et pour les trois dopants. Dans

l'ensemble des films, nous n'avons pas observé une orientation préférentielle, mais plutôt trois directions: [002], [100] et [101] avec des intensités variables. Notons qu'à fort pourcentage de dopage, le pic relatif à l'orientation [002], observé autour de 34° , est le plus intense puis diminue progressivement, avec le dopage, pour devenir du même ordre que les pics des autres orientations. Ce résultat découle du fait que le plan [002] qui est parallèle à l'axe c, donc normale à la surface libre de l'échantillon, est le plan qui exige la plus faible énergie de formation [21]. A faible taux de dopage, on remarque qu'en plus de la direction normale [002], il y'a émergence des pics [100] et [101] qui correspondent à une croissance parallèle à la surface de substrat. Ceci explique que la concentration élevée du dopant favorise une croissance, selon [002], normale à la surface du substrat, mais pour les faibles concentrations la croissance du film se fait, plutôt, de manière tridirectionnelle. Ce résultat montre que la concentration du dopant influe beaucoup sur la cinétique de croissance des films ZnO.

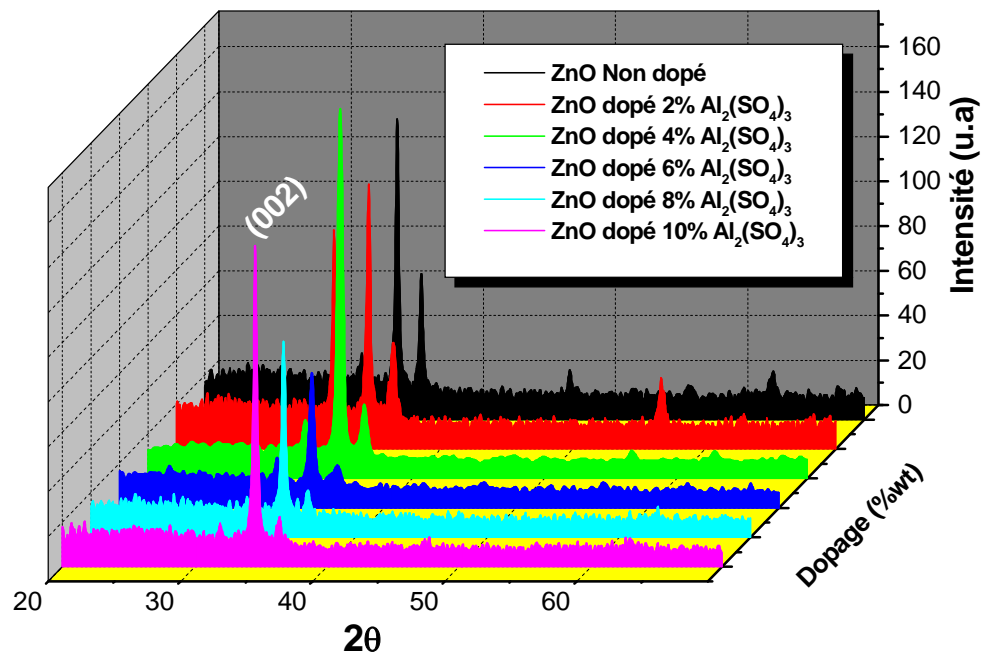


Figure IV.2 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces du ZnO en fonction du pourcentage de dopant $Al_2(SO_4)_3$.

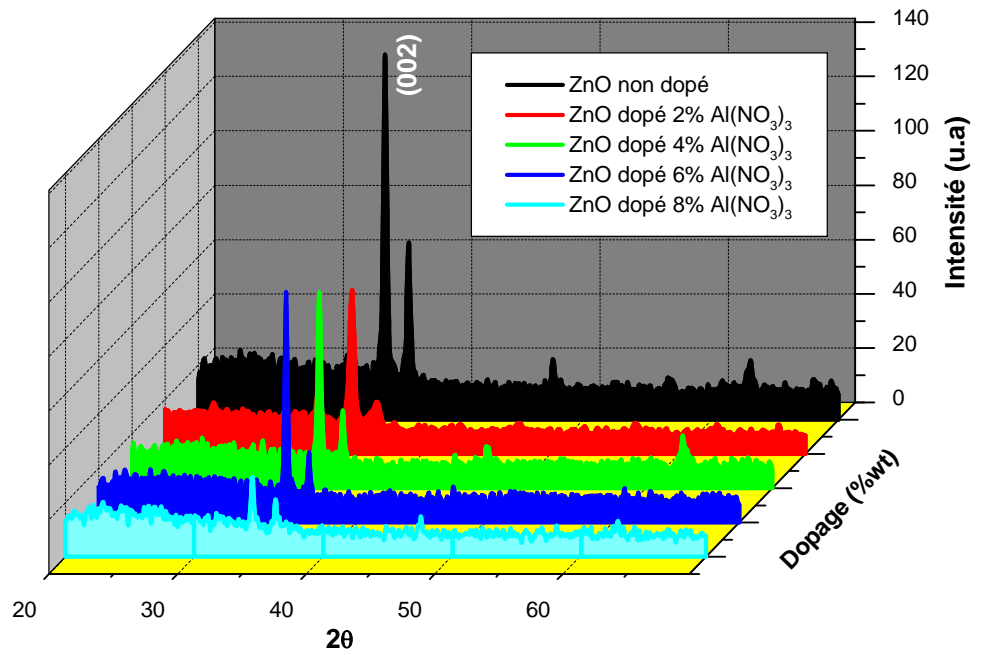


Figure IV.3 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO en fonction du pourcentage de dopant Al (NO₃)₃.

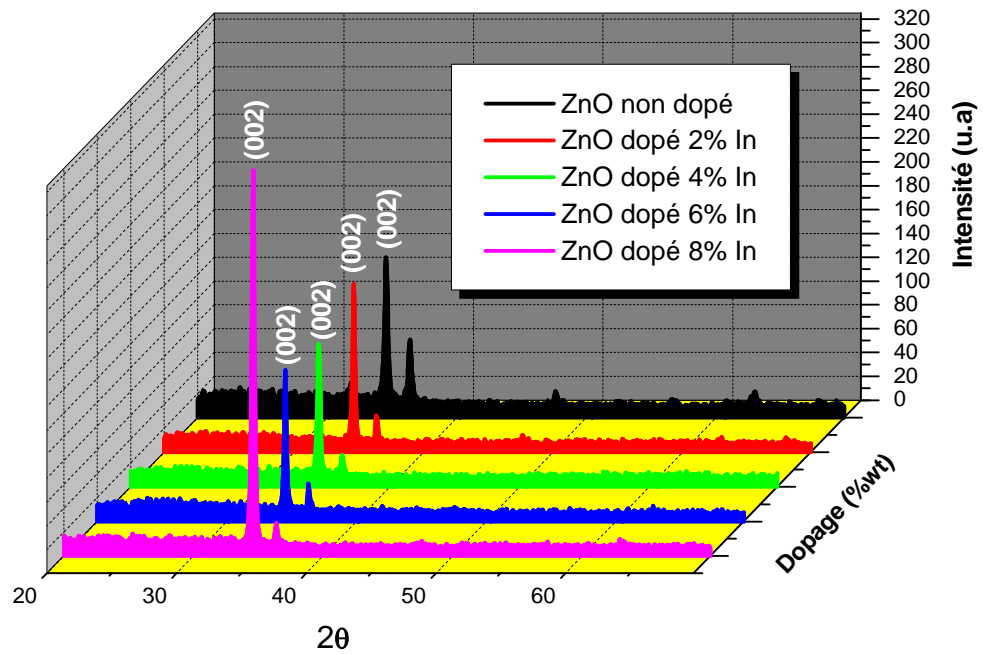


Figure IV.4 : Evolution des spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO en fonction du pourcentage de dopant In Cl₃.

IV. 3.1 .Taille des grains :

La taille des grains des diverses couches ZnO a été calculé à partir de la largeur à mi hauteur du pic [002]. Notons que ce pic est le plus intense dans le cas couches ZnO. Les résultats de la variation, en fonction du dopage, de la taille des grains relatifs aux trois dopants sont regroupés sur la figure IV.5. On observe une croissance de la taille des grains avec pourcentage de dopage pour les deux précurseurs $InCl_3$ et $Al(NO_3)_3$. Par ailleurs, la réduction de la taille des grains observée entre le pourcentage de dopage 0 et 4% en $Al_2(SO_4)_3$ peut être due à la formation d'une phase intermédiaire constituée par le Zinc, le soufre et l'Aluminium.

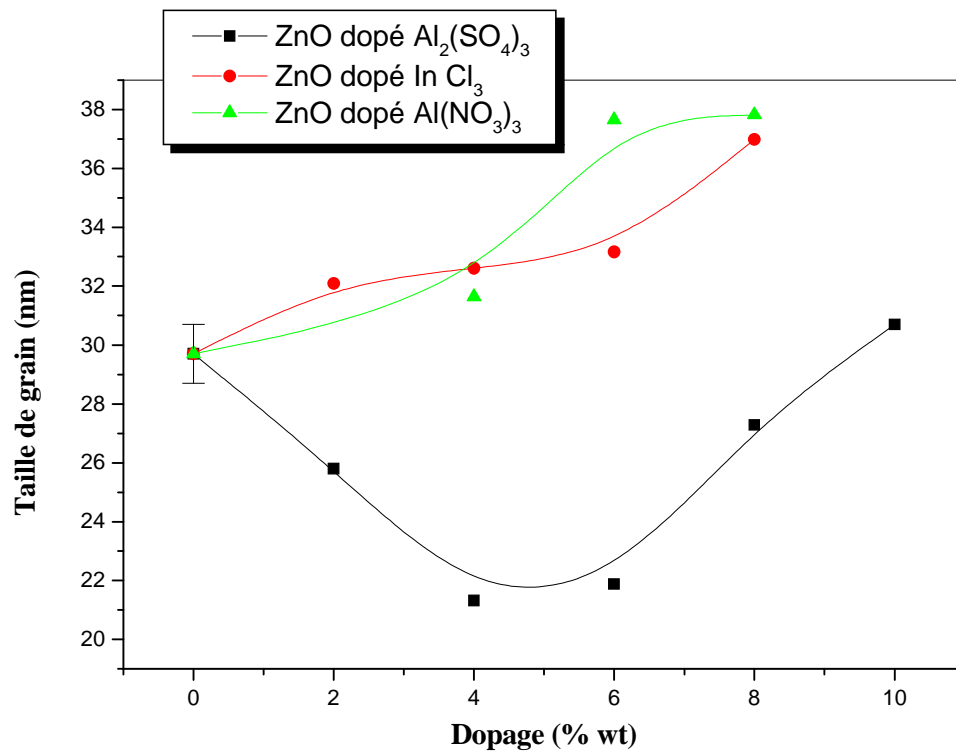


Figure IV.5 : Evolution de la taille des grains des couches ZnO avec la concentration du dopage pour les trois sources de dopage (\blacktriangle : $Al(NO_3)_3$, \blacksquare : $Al_2(SO_4)_3$, \bullet : $InCl_3$).

La réduction de la taille des grains dans le cas de film élaboré est, probablement, causée par l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation [002] utilisée pour le calcul de la taille des grains. Les tailles des grains déduites, à partir des évolutions des pics, varient de 22 à 40 nm. Notons que ces valeurs de la taille des grains dans nos films restent,

relativement plus faibles, que celle rapportée dans la littérature [33]. Comme il a été observé par Van Heerden et al [22] et par Bougrine et al [23], il y'a une dégradation structurale des films déposés par spray lorsque pourcentage de dopage est élevée. Cette dégradation est synonyme de la disparition de l'orientation préférentielle du réseau cristallin du film.

IV.3.2. Etude des contraintes :

D'une manière générale, la température de dépôt et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couches minces. Les contraintes dans les films ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à 34° . Les valeurs des contraintes trouvées dans nos couches sont situées entre 0.109 GPa et 0.125 GPa. La présence des contraintes extensives est probablement due à l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin (les atomes des dopants en position interstitielle....).

L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la diminution des contraintes.

IV.4. Propriétés Optiques :

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique. Sur les figures IV.6, IV.7 et IV.8 sont regroupés les spectres de transmission, dans la gamme de 200 à 800 nm, des films élaborés avec les différents dopants : $Al(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, et $InCl_3$ respectivement. De plus, chaque figure représente des pourcentages de dopage différents. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions:

- Une région de forte transparence située entre 400 et 800nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 75 à 85%. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs [67], confère aux couches minces de ZnO, dopé et non dopé, le caractère de transparence dans le visible. Dans cette gamme de longueur d'onde, on observe des franges d'interférences dans le cas des films élaborés avec une température de substrat fixe ($350^\circ C$). Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film. Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et

de surfaces lisses. Ceci confirme que les températures de dépôt optimales permettant d'obtenir des films ZnO transparents, uniformes et stoechiométriques se situent au voisinage de 350°C. Notons que le choix de cette température de substrat optimum est basé sur les travaux antérieurs réalisés au sein de notre équipe par Baghriche [Magister]

✚ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO dopés et non dopés. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap. D'autre part, on observe, avec l'augmentation de pourcentage de dopage, un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau [9]. Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap ΔE_g qui est exprimé par la relation suivante [72] :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{\frac{2}{3}}$$

où h , m^* et n sont respectivement la constante de Planck, la masse effective des porteurs et la concentration des électrons libres.

Cette relation montre que la variation du gap est, principalement, causée par la concentration des électrons libres. Par conséquent, les films préparés avec une température de substrat de 350 °C et différents pourcentages de dopage contiennent une concentration élevée d'électrons libres [59] ce qui est, comme il sera montré dans la suite de ce chapitre, en parfait accord avec la variation de leur gap optique et leur conductivité électriques.

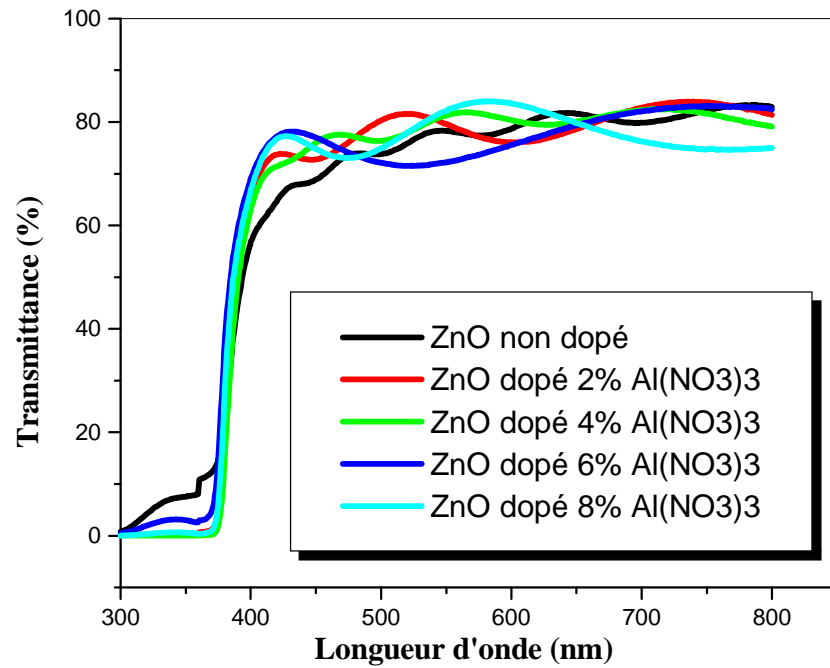


Figure IV.6 : Variation de la transmittance des films de ZnO dopés avec Al (NO₃)₃ en fonction de la longueur d'onde.

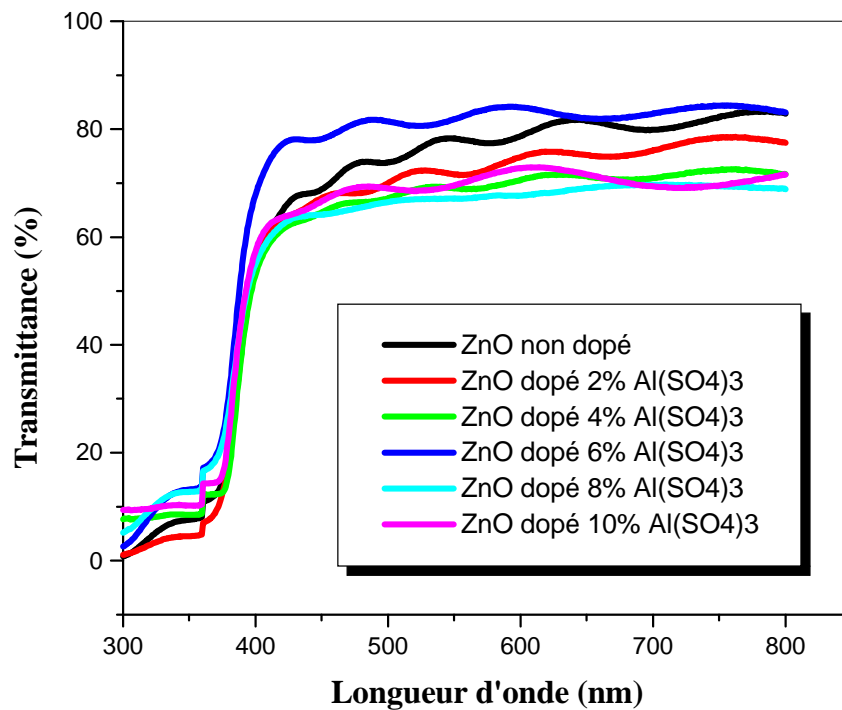


Figure IV.7 : Variation de la transmittance des films de ZnO dopés avec Al₂(SO₄)₃ en fonction de la longueur d'onde.

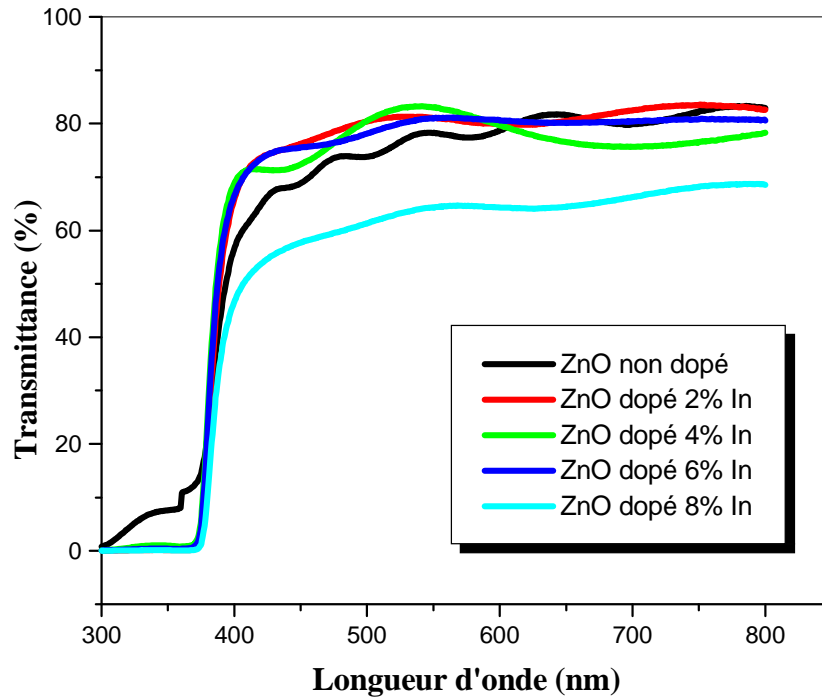


Figure IV.8 : Variation de la transmittance des films de ZnO dopés avec $InCl_3$ en fonction de la longueur d'onde.

IV.4.3. Désordre (Energie d'urbach) :

Le spray ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O. Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure IV.9), cet écart est connu sous le nom de désordre. Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{00}) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

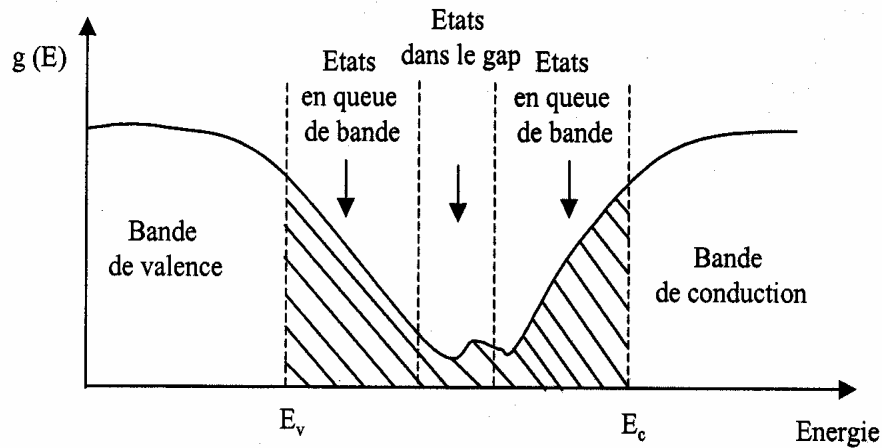


Figure IV.9 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [22].

Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi $\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_{00})$, E_{00} étant la largeur de la queue de bande qui caractérise le désordre. De même, nos valeurs de l'énergie d'Urbach sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (0,1-0,6 eV). Bougrine *et al.* [23] ont interprété l'énergie d'Urbach E_{00} comme étant la largeur des bandes des états localisés dans la bande interdite. L'étude menée par [24] a montré qu'il y'a une augmentation de E_{00} avec le pourcentage de dopage. Song *et al.* [25] proposent, comme interprétation à cette variation, les niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc.

Par ailleurs, nous avons calculé la largeur de queue E_{00} dans les films dopés. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.10. Comme on peut le voir, le traitement est accompagné successivement, pour les films déposés à l'ambiante, par une augmentation et une réduction du désordre, cette dernière indiquant une meilleure réorganisation des ces films. Il faut noter que, durant la croissance du film, la température du substrat influe sur la mobilité des atomes arrivant en surface. Si la température du substrat est élevée; les atomes arrivant en surface ont suffisamment d'énergie pour se déplacer sur celui ci et trouver un site favorable. A température élevée, il en résulte une meilleure organisation du film. Cela explique les valeurs élevées de E_{00} déterminées dans les films élaborés à l'ambiante. Comme il est montré sur cette même figure, l'augmentation du désordre apparaît dès l'introduction des dopants (0 à 8%) dans le réseau du ZnO. Comme celui ci a une faible taille ($a=2.6650 \text{ \AA}$ et $c=4.9470 \text{ \AA}$), l'oxygène provoque sa distorsion et c'est cette dernière qui est à l'origine de son augmentation. Au delà de 300°C , le film adopte une structure hexagonale avec de plus larges cellules ($a=3,2499 \text{ \AA}$ et $c=$

5,2060 Å) ce qui favorise, sans distorsion, l'introduction de l'oxygène sans création de désordre dans le film.

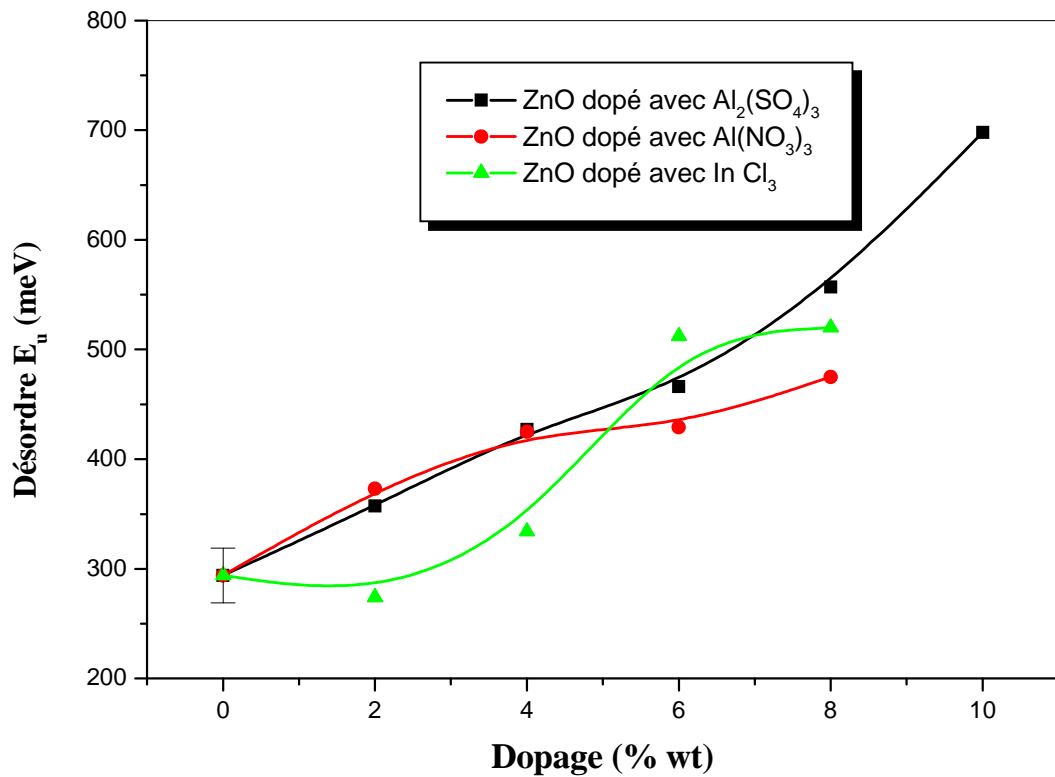


Figure .IV.10 : Variation de désordre en fonction de pourcentage du dopage pour les trois sources de dopage (● : $Al(NO_3)_3$, ■ : $Al_2(SO_4)_3$, ▲ : $InCl_3$).

III.4.1. Gap optique :

Sur la figure IV.11, nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO dopés par les trois dopants ($Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, $InCl_3$) et pour différents pourcentages de dopage. Comme on peut le voir, l'ajout du dopant a tendance à réduire le gap quelque soit la nature du dopant. En effet, cette diminution du gap dans l'intervalle 2% - 10% est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage). Lorsque la concentration du dopant augmente, le désordre augmente avec et, en revanche, le gap optique se réduit de plus en plus. Cette diminution du gap avec le dopage est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [24].

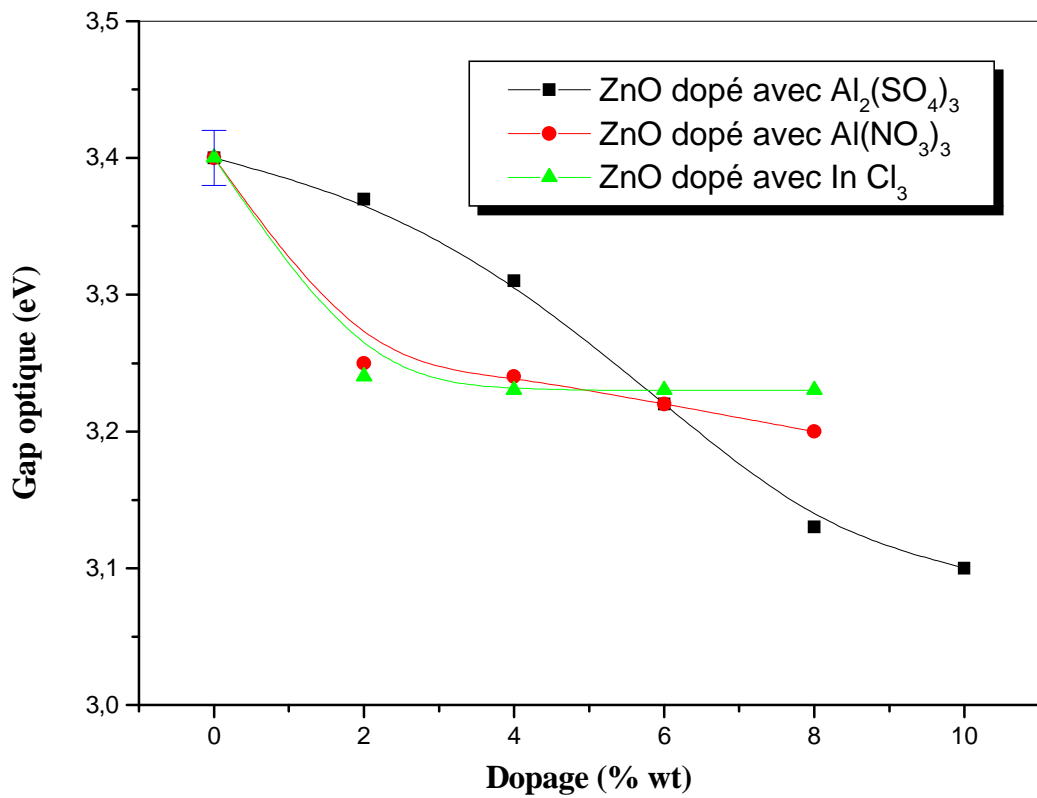


Figure IV.11 : Variation du gap optique dans les films de ZnO préparés avec différents dopants et des pourcentages de dopage variés (● : $Al(NO_3)_3$, ■ : $Al_2(SO_4)_3$, ▲ : $InCl_3$).

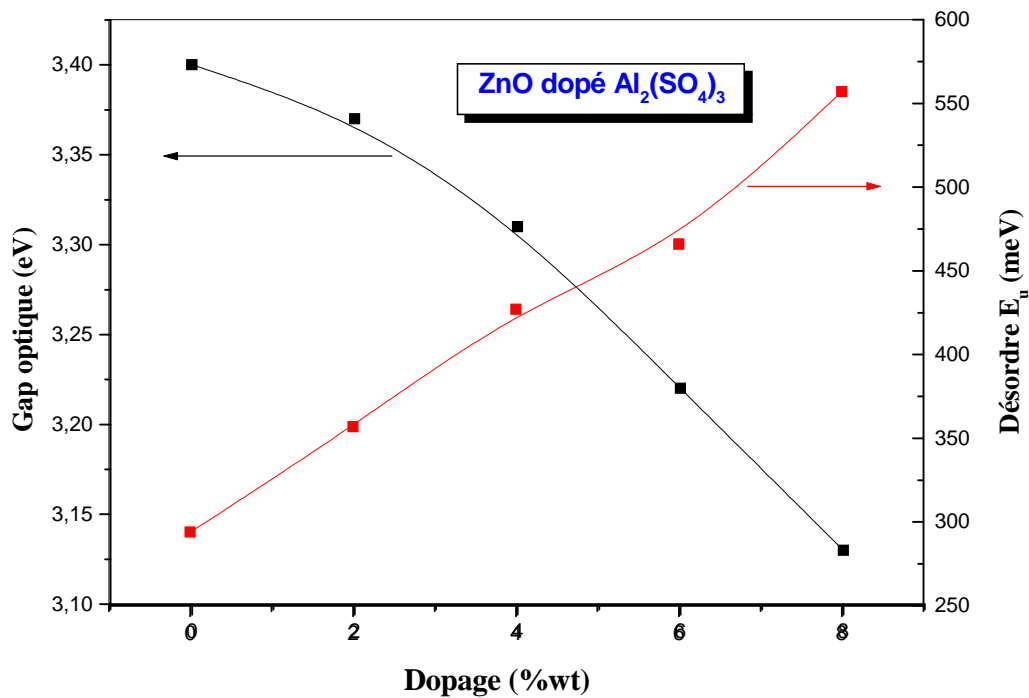


Figure IV.12 : la variation, en fonction du dopage, du gap optique et du désordre des couches minces de ZnO dopés ($Al_2(SO_4)_3$).

III.4.2. Indice de réfraction :

Les évolutions, en fonction du pourcentage de dopage, des indices de réfractons des films minces dopés ZnO:Al, ZnO :In sont montrées sur la figure IV.13. Ces variations montrent que l'indice de réfraction diminue avec la concentration du dopant. Cet abaissement de l'indice de réfraction peut être principalement attribuée à une augmentation de la concentration des porteurs dans les films ZnO:Al et ZnO:In. comme confirmé par l'augmentation de conductivité dans la Figure.IV.10. La Figure.IV.13 montre que la conductivité augmente avec la concentration des dopants croissante, en indiquant que la concentration du porteur augmente avec l'augmentation de la concentration du dopant. Okuyama et Mazon et al. [45,46] a trouvé que l'indice de réfraction est été en rapport inversement avec la concentration du porteur. C'est bien connu [15,16] cet Al que l'impudicité a dopé dans films ZnO peut agir comme un donateur efficace par suite d'introduction substitutionnel d' Al^{3+} dans le Zn^{2+} places ou incorporation d'Al ions dans les places interstitielles, produire des porteurs libres. Avec la concentration du dopant croissante, la concentration du porteur dans les films ZnO:Al est augmentée. Par conséquent, l'indice de réfraction est diminué.

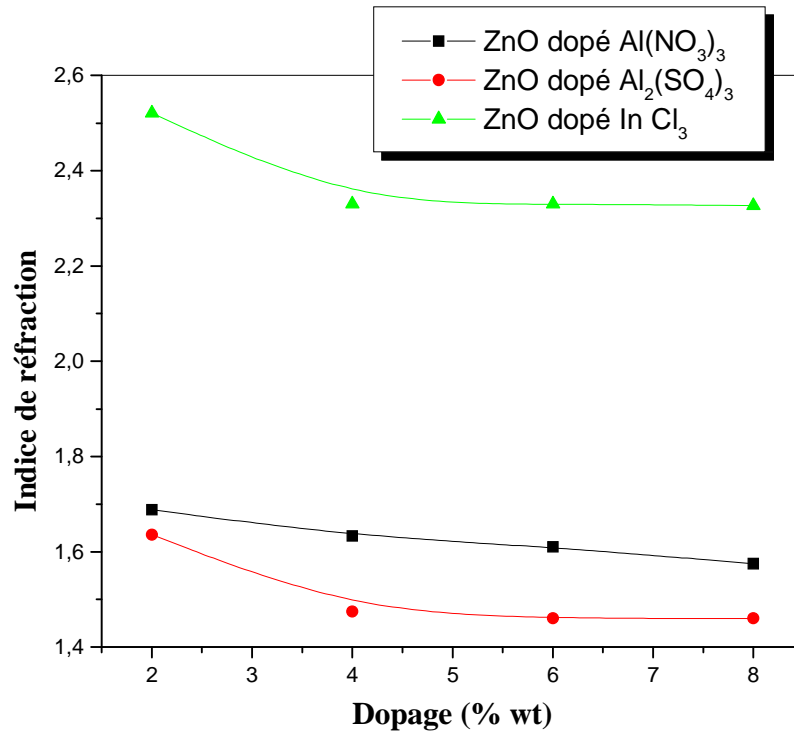


Figure.IV.13 : Variation de l'indice de réfraction en fonction du dopage pour les trois sources de dopage (■: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ●: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ▲: InCl_3).

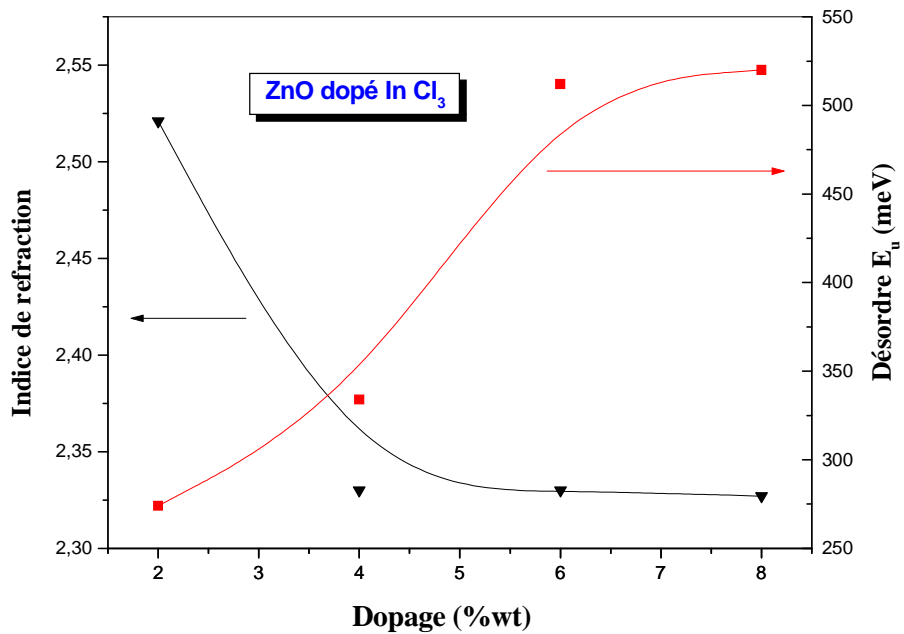


Figure IV.14 : la variation de l'indice de réfraction et le désordre en fonction de dopage.

IV.5. Les propriétés électriques :

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO dopé et non dopé sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telle que les cellules solaires et les écrans plats. Parmi ces propriétés on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important.

IV.5.1. Conductivité électrique :

Nous avons étudié, à l'obscurité, la variation, avec la pourcentage de dopage, de la conductivité électrique des couches minces de ZnO dopées. Tout comme le gap optique, l'influence du pourcentage de dopage sur la conductivité est représentée sur la figure IV.15. Sur cette même figure nous montrons aussi l'effet de chaque dopant sur la conductivité. On observe des évolutions identiques pour les deux précurseurs $Al(NO_3)_3$ et $InCl_3$. Un faible dopage de l'ordre de 2% augmente la valeur de la conductivité par un ordre de grandeur. Cependant, une diminution de la conductivité dans la gamme 2%-4%. A partir de ce dernier pourcentage elle reste pratiquement constante. Par ailleurs, on trouve un comportement différent de la conductivité pour un faible dopage ($\leq 2\%$) avec $Al_2(SO_4)_3$. Au-delà de ce pourcentage, la conductivité reste croissante. Cette augmentation de la conductivité avec la concentration peut être interprétée par l'accroissement du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs qui sont incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Zn^{2+} [73].

Comme il a été trouvé pour l'influence du pourcentage de dopage sur la vitesse de croissance. A faible pourcentage de dopage la vitesse de déposition est décroissante car une partie de la solution de départ, non dissociée ou partiellement dissociée, ne contribue pas à la formation des couches ou bien les réactions entrant dans leurs cinétiques de croissance sont lentes [25]. Ces deux derniers phénomènes peuvent être à l'origine des variations de la conductivité et du gap optique en fonction de pourcentage de dopage. En effet, le rétrécissement du gap est causé par l'augmentation des porteurs libres induite par l'accroissement du désordre dans les films.

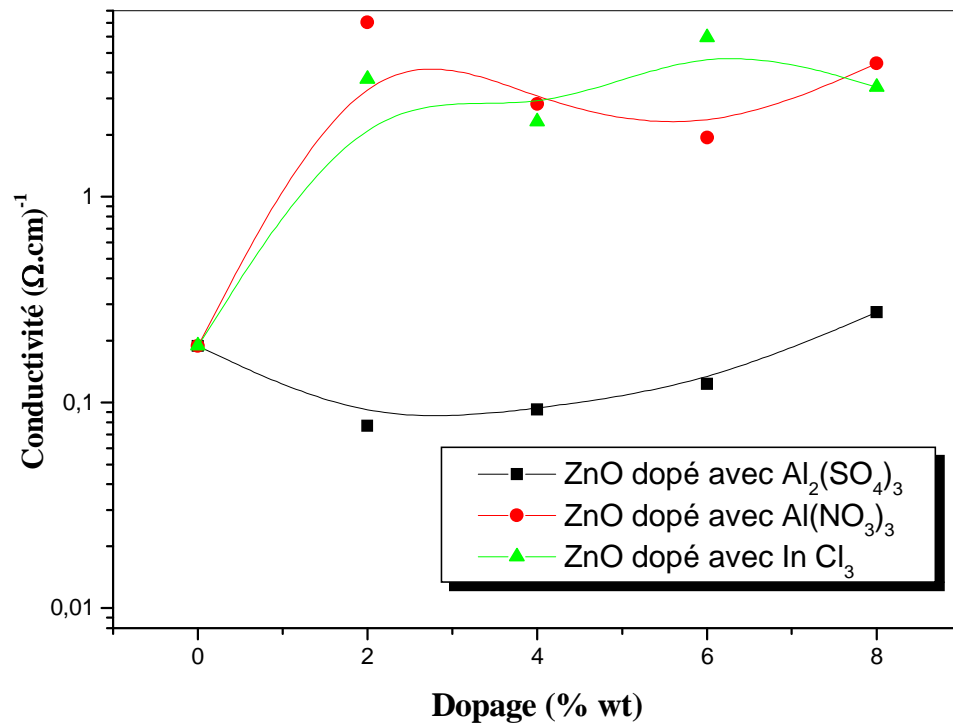


Figure IV.15 : la variation de la conductivité électrique de ZnO en fonction de pourcentage de dopage pour les trois sources de dopage (▲ : $InCl_3$, ■ : $Al_2(SO_4)_3$, ● : $Al(NO_3)_3$).

Nous avons regroupé dans le tableau (IV.1) les valeurs des propriétés fondamentales des couches ZnO préparées par différentes techniques d'élaboration. Nous avons trouvé une différence entre nos valeurs de la conductivité et celles rapportées dans la littérature. On remarque que la méthode d'élaboration influe beaucoup sur la conductivité du film. Elle varie de $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour le cas de films obtenus par pulvérisation réactive jusqu'à une valeur de l'ordre de $10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour ceux synthétisés avec la technique de sol gel. De plus, comme rapporte les travaux de M. de la L. Olvera et al [74], la température de substrat influe énormément sur la conductivité. Ils ont trouvé que l'augmentation de la température fait accroître la conductivité.

En général, la différence entre les valeurs des propriétés optoélectriques des couches minces obtenues par différentes techniques peut être attribuée aux facteurs suivants :

- L'existence, le type et la source de l'impureté (dopant).
- L'existence des pores résiduels dans les couches.

Nous avons déterminé ici les propriétés électriques de nos couches de ZnO. La microstructure des couches joue un rôle important sur les propriétés électriques d'un oxyde semiconducteur

puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de l'état du matériau de départ utilisé et des conditions expérimentales de sa synthèse. Le transport dans les couches minces de ZnO dépend de la présence des défauts, en particulier, les lacunes d'oxygène, le Zinc en interstitiel et les dopants. En effet, ces trois types de défauts sont responsables de l'augmentation des porteurs libres et par conséquent celle de la conductivité.

IV.5.2.L'énergie d'activation :

Sur la figure IV.16 nous avons rapporté la variation de l'énergie d'activation de la conductivité électrique pour les trois sources des dopants. Cette dernière est déduite de la pente de la variation de la conductivité en fonction de la température de mesure. Cette énergie d'activation nous renseigne sur la position du niveau de Fermi par rapport à celui de la bande de conduction ($E_a = E_C - E_F$). L'énergie d'activation est déduite de la mesure de la conductivité à différentes températures. Durant la mesure de la conductivité nous avons remarqué un fait attrayant dans un bon nombre d'échantillons. Ce dernier se résume dans l'augmentation rapide et continu dans le courant quand la mesure est menée à des températures élevées, et par conséquent la valeur de l'énergie d'activation dans certains échantillons est déduite avec une certaine erreur. Ceci complique l'interprétation de la variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de dopage. La conductivité est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right)$$

La valeur maximale de l'énergie d'activation trouvée dans nos échantillons est de l'ordre de 0.145 eV. Cette valeur, donnée par $Al_2(SO_4)_3$, est très petite devant celle du gap, ce qui indique que les films sont du type n. En effet, il est généralement admis que les couches minces de ZnO sont nativement du type n. On remarque sur cette même figure que l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de dopage varie de manière différente pour les trois sources utilisées. Un faible dopage en Aluminium, de l'ordre de 2%, provoque un saut rapide dans l'énergie d'activation mais de manière différente pour les deux précurseurs.

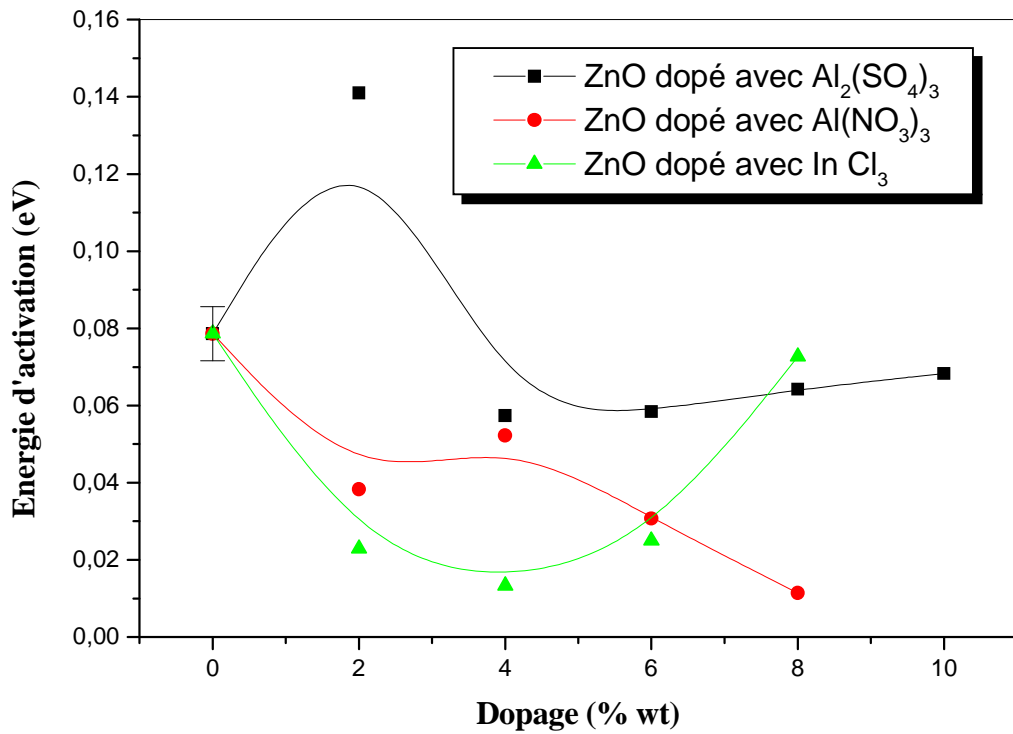


Figure IV.16 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage du dopage pour les trois sources de dopage (●: $Al(NO_3)_3$, ■: $Al_2(SO_4)_3$, ▲: $InCl_3$).

La valeur de l'énergie 0,08eV pour ZnO non dopé augmente jusqu'à 0.15eV pour un dopage de 2% en $Al_2(SO_4)_3$ mais, à l'inverse, elle diminue jusqu'à 0.04eV pour un dopage en $Al(NO_3)_3$. Elle est multiplié par un facteur deux dans le premier cas et elle est divisée par un facteur deux dans le second cas. Ce résultat montre que le type de la source utilisée pour le dopage est un facteur important dans le déplacement du niveau de fermi et par conséquent la valeur de l'énergie d'activation. L'accroissement de l'énergie E_a dans le cas $Al_2(SO_4)_3$ indique qu'à faible dopage $\leq 2\%$ il ne se produit pas un dopage effectif donnant des couches ZnO :Al mais peut être qu'il y'a formation d'autres phases qui peuvent provenir des réactions intermédiaires entre le Zinc, le soufre et l'Aluminium. Ce résultat ne peut être confirmé et justifié avec exactitude qu'avec une étude et des analyses poussées des transformations de phases. Au fait et à la lumière de ce résultat nous préconisons, comme montré sur la figure IV.17, l'utilisation d'un pourcentage de dopage supérieur à 2%.

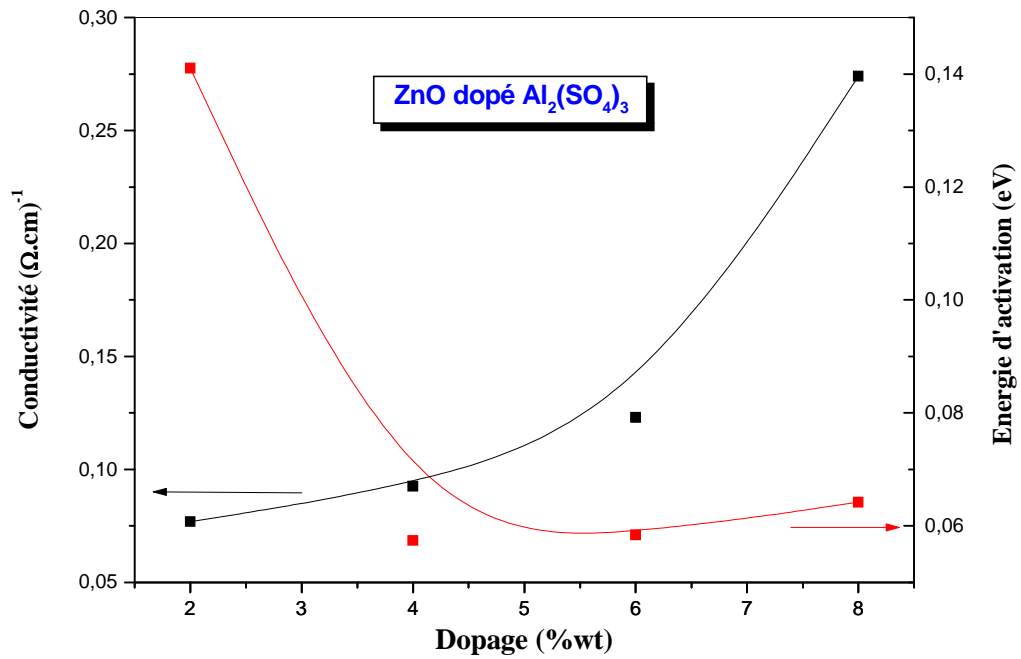


Figure IV.14 : la variation de la conductivité et l'énergie d'activation en fonction du dopage dans le cas de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

La décroissance de E_a avec le dopage en $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ montre qu'il n'y a aucune anomalie et que le dopage s'effectue normalement pour tous les pourcentages utilisés. Enfin, l'évolution, en forme de U, de l'énergie d'activation avec le dopage en InCl_3 montre un minimum à 4%. Ceci indique qu'au-delà de cette valeur il y'a une possibilité de formation d'alliage en InO_3 plutôt que de dopage en Aluminium.

Tableau.IV.1. Tableau récapitulatif des propriétés des couches ZnO élaborées par différentes techniques.

Technique utilisée	Dopage (%wt)	Gap Eg(eV)	Energie d'urbach E_U (meV)	Indice de réfraction N_f	Conductivité (Ω cm)⁻¹	Energie d'activation Ea(eV)	Réf.
Spray ultrasonique	ZnO:Al	3,31 – 2,8	--	--	0,01 – 0,17	--	[75]
Sol gel	ZnO:Al	--	--	1,94 – 1,71	7,1.10 ⁻⁵ – 4.10 ⁻⁴	--	[76]
Sol gel	ZnO:Zr	3,3 – 3,27	143 - 167	--	2,94 – 13,88	--	[77]
Sol gel	ZnO:Ga	--	--	--	10 – 140	--	[78]
Ablation laser	ZnO:Al	3,4 – 3,3	50 - 110	--	10 – 140	--	[79]
Procédé pyrosol	ZnO:In	~ 3,3	--	1,9 - 2,1	0,033 - 100	--	[80]
Présent travail Spray ultrasonique	ZnO (0%)	3,4	294	1,46	0,2	0,078	
	ZnO:Al (≥ 10%)	3,4 – 3,1	294 – 698	1,68 – 1,46	0,2 – 7,2	0,078 – 0,03	
	ZnO:In (≥8%)	3,4 – 3,2	294 - 520	2,50 – 1,46	0,2 – 5,3	0,078 – 0,013	

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse et l'étude du dopage des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par spray ultrasonique. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique spray ultrasonique à partir d'une solution d'acétate de zinc en utilisant, séparément, différentes sources de dopants ($Al(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $InCl_3$). Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, afin d'étudier les effets du dopage sur les propriétés physiques des couches minces réalisées.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopées et non dopées par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible et l'ellipsométrie pour l'étude des propriétés optiques et enfin la méthode des deux pointes pour déterminer les propriétés électriques de nos couches. Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur l'influence de dopage ; i.e type et concentration du dopant dans le film.

L'étude structurale des films par DRX montre, à partir des pics du spectre, que tous les films de ZnO non dopés et dopés obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) d'axe c perpendiculaire au substrat. D'autre part, l'analyse de ce dernier pic a montré une légère augmentation de la taille des grains avec le pourcentage de dopage.

Les caractéristiques optiques des couches minces de ZnO dopées et non dopées sont aussi modifiées par le pourcentage de dopage. L'indice de réfraction et les coefficients d'absorption sont diminués avec le pourcentage de dopage. Ce résultat est lié à la variation de la compacité du matériau. La diminution de la largeur de la bande interdite avec le pourcentage de dopage suggère la disparition des défauts et des impuretés telles que les atomes interstitiels des dopants. L'augmentation de l'énergie d'Urbach se traduit par l'augmentation du désordre structural et l'amélioration de la stoechiométrie.

Les caractéristiques électriques des couches minces de ZnO dopées et non dopées montrent que la conductivité augmente avec l'accroissement de la concentration des dopants dans la solution. Ce résultat a été interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs Al^{3+} , In^{3+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Zn^{2+} . La valeur maximale de l'énergie d'activation

trouvée dans nos échantillons est de l'ordre de 0,14 eV. Comme cette valeur est inférieure à la moitié du gap ce qui indique que les films sont du type n.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que spray ultrasonique est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO de bonne qualité qui ont été caractérisée par la présence d'un pic assez intense dans leur spectre de photoluminescence.

Références

Références :

- [1] D.Royer et E. Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tomel, (1999).
- [2] J. A. Thornto. J. vac. Sci. Technol, Vol4 (6), p. 3059(1986).
- [3] S.Dengyuan et al, Solar Energy Materials & Solar Celles 73, pp1- 20(2002).
- [4] D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, Vol 354, 227(1999).
- [5] P.M. Martin, M. S. Good, Thin Solid Films, 379, pp. (2000), 253-258.
- [6] L.X. Shao et al, Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)1505-1509.
- [7] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine.
- [8] K. Badeker. 1907 Ann. Phys. (Leipzig) 22-749.
- [9] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613.
- [10] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11.
- [11] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films 1983, 102-105.
- [12] N. Attaf « Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H» Thèse de doctorat
- [13] H. J. Michel., H. Leiste., K.D. Schieibaiim., J. Halbritler. Appl.Surf.Sci. (1998),126-157.
- [14] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, Thin
- [15] M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).
- [16] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat
- [17] Sihem Abed Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse (2005).
- [18] C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92 (1996) 163-166.
- [19] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [20] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, J.Phy.I. III France 4, (1994)1243-1251.
- [21] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167 (2000) 243-246.
- [22] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 9-15.
- [23] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445.
- [24] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell.
- [25] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, (1996) pp. 219-224.
- [26] J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, Thin Solid Films 299 (1997) 72-77.

- [27] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57 (2002)573-579.
- [28] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [29] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [30] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), *La Revue de Métallurgie-CIT* (2001).
- [31] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [32] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa
Journal of Crystal Growth 240 (2002) 467-472.
- [33] J. Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4*
(1989), 1655-1660.
- [34] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, *Appl. Phys.Lett.*51, (1987) 619.
- [35] D. Vaufrey , Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [36] www.librecours.org/document/4/402.pdf.
- [37] M. S. Aida. Cours post graduation (2005).
- [38] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [39] G. K. Wehner, *Phys.Rev.* (1971) pp.690.
- [40] C. Pedoussat, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [41] A. Zozime, thèse (Orsay/Villetaneuse, 1977) pp. 3.
- [42] De la torre Y Ramos J. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de
Lyon, (2003).
- [43] F-Josef Haug, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [44] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru
Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.*(1998) pp. L 288–L 290.
- [45] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-
1156. IEEE (1991).
- [46] K. Okuyama, I.Wuled Lenggorro, *Chemical Engineering Science* 58(2003)537-547.
- [47] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University,
Blacksburg, (2001).
- [48] S. Roy and S. Basu, *Bull. Mater. Sci.*, (2002) 513–515.
- [49] B. Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti, *Journal of applied electrochemistry*
(1996), 83-89.
- [50] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2000).
- [51] S. Liebus. Thèse de doctorat, université Bernard - Lyon 1, (2000).
- [52] P. Jenouvrier, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003).
- [53] J. Whao, K. H. Dahmen, H. Omarcy, L. M. Tonge, T. J. Marks, B. W. Wessels, C. r.
Kannewurf, *Appl.Phys.Lett* 53, 1750 (1988).
- [54] M. Guilloux-Viry, Thèse de doctorat, Université de Rennes I, (1991).
- [55] M.K. Jayaraj, A. Antony and M. Ramachandran, *Bull. Mater. Sci.*, (2002), pp. 227–

- [56] S. Fay, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [57] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. BrazFernandes, P. Vilarinho, R. Martins
Vaccum 64(2002) 281-285.
- [58] K. Ellmer. J. Appl. Phys, 33 (2000) R17-R-32.
- [59] I. Ozeroy, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, Applied Surface Science
212-213 (2003) 349-352.
- [60] Catalogue, Centre de transfert de technologies céramique, page 43.
- [61] S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, R.S. Katiyar, Materials Science and
Engineering B103 (2003) 16-25.
- [62] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, J. Am. Ceram. Soc, 75 (1992). 3469-
72.
- [63] J. D. H. Donnay and Helen.M.Ondik, Crystal data. Inorganic Compounds, Vol 2,3^{ème}
Edition JCPOS (1973).
- [64] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Inter Science Publishers, INC.New York (1960)
19.
- [65] N. Ho Kim and H. Woo Kim, Materals Letters, 58 (2004)938.
- [66] M. Johan. Carlsson, Thesis for the degree of Doctor, Chalmers University of
Technology and Goteborg University, Sweden. 2002.
- [67] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H.Fischer, Appl. Phys. Lett ; 80 (2002) 3518.
- [68] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, J.Phys.D Appl.Phy;31(1998).
- [69] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat. Techn.
151-152 (2002) 110-113.
- [70] www.Wkipidia.com.
- [71] Jean-Louis Santailier «Journée thématique INP Grenoble - Minatec ».
- [72] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar Materials Sciences and Engineering B103 (2003)
9-15
- [73] S. S. Lin, J.L. Hung, P; Sajgalik; *Surf.Coat. Technol.* 185 (2004) 254.
- [74] M. de la L. Oliva, A. Maldonao and R. Asomoza; Thin Solid Films, 229 (1993) 196-200.
- [75] Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park; Materials Sciences and Engineering B106 (2004) 242-
245
- [76] Radhouan Bel Hadj Tahar; Jornal of the European Ceramic Society 25 (2005) 3301-3306
- [77] G.K. Paul, S. Bandyobadhyay, S.K. Sen, S. Sen; Materials chemistry and physics 79
(2003) 71-75.
- [78] G.K. Paul, S.K. Sen; Materials letters 57 (2002) 742-746.
- [79] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar; Materials Sciences and Engineering B103 (2003)
9-15.

[80] A. Tiburcio-Silver, J.C. Joubert et M. Labeau ; J. Phys. III France 2 (1992) 1267-1303.

Doping study of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray

Abstract:

Zinc oxide (ZnO) is a binary semiconductor material with direct band gap (3.3 eV) because of their good optoelectronics properties, ZnO films find several applications such as: solar cells, gas sensors, piezoelectric sensors, wave guides... etc. ZnO thin films can be prepared by several techniques, such as: spray, thermal evaporation, reactive sputtering, sol gel, laser ablation... etc. In the present work and in the order to obtain conducting transparent layers, ZnO thin films were deposited by ultrasonic spray technique on glass substrates. Our interest is on the investigation of the doping level influence on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films. One has used three dopants sources; i.e. $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, $InCl_3$. We varied the rate of doping of 0 to 8% wt in the starting solution. The optical characterization of deposited films was carried out using UV-Vis spectrometry in the spectral range 200-800 nm. The analysis of the transmittance spectra allows us to deduce the films thicknesses and optical band gaps. Hence, the values of the gap were found to be between 3.4 to 3.1 eV. X-ray diffraction patterns confirm that films are nanocrystalline and exhibit the (0 0 2) direction as a preferred orientation. The electrical conductivity and its activation energy were calculated from transport measurement in a two probes coplanar structure.

Key Words: ZnO, thin films, ultrasonic spray, transmission, XRD.

دراسة تطعيم الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بتقنية الرش فوق الصوتي

ملخص:

أكسيد الزنك، نصف ناقل ذو عصابة ممنوعة واسعة ومباشرة (3.3eV). ذو خواص كهروضوئية جيدة، هذه الشرائح لها تطبيقات عديدة منها: الخلايا الشمسية، كاشف للغازات، موصل للأمواج...الخ. تحضر هذه الشرائح بعدة طرق، منها: الرش المهبطي، الرش فوق الصوتي، التبخر الحراري، البتر بالليزر...الخ.

في هذا العمل حضرت هذه الشرائح (ZnO) بطريقة الرش فوق الصوتي على صفائح من الزجاج، والهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص الفيزيائية وذلك لغاية تحسين نوعية هذه الطبقات الشفافة الناقلة (TCO). لذلك استعملنا ثلاث مصادر مختلفة من المطعومات ($Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, $InCl_3$) بحيث نغير نسبة التطعيم من 0-8%. ثم حلت هذه الشرائح بعدة تقنيات كالتالي :

الخصائص الضوئية لهذه الشرائح حقت بمطيافية UV-Vis في المجال 200-800 (nm) حيث سمحت لنا بتحديد السمك والعصابة الممنوعة لهذه الشرائح. إنعراج الأشعة السينية سمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية، من خلال أطياف الأشعة السينية قمنا بحساب حجم الحبيبات و الإجهادات المتكونة في هذه الشرائح. درست الخصائص الكهربائية بتقنية (Deux pointes) حيث سمحت لنا بإيجاد الناقلية الكهربائية وطاقة التنشيط E_a .

الكلمات الدالة : أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، الرش الصوتي، النفاذية، أشعة X .

Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,3 eV). Vu leurs bonnes propriétés optoélectroniques, les couches minces trouvent plusieurs applications telles que : cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes ...etc. Les films minces ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques, il faut citer : spray pyrolyse, évaporation thermique, pulvérisation réactive, sol gel, ablation laser...etc. Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de Zinc ont été déposées par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en verre. Notre intérêt consiste à améliorer la qualité de ces couches par l'étude de l'influence des dopants sur les propriétés structurales, optiques et électriques afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices.). Pour cela, nous avons utilisé trois sources des dopants ($Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, $InCl_3$). A chaque fois, le taux de dopage a été varié de 0 à 8% en poids. La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide d'un spectrométrie UV- Visible dans la gamme spectrale allant de 200 à 800 nm. L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer les épaisseurs et les gaps des films. A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g des films de ZnO. Selon les conditions d'élaboration les valeurs des gaps obtenues varient entre 3.4 à 3.1 eV. Les spectres de diffraction des RX montrent que les films déposés avec différents pourcentages du dopage sont fortement texturés et présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002). Les mesures électriques ont été réalisées à l'aide de la technique des deux pointes qui permet de déduire la conductivité et l'énergie d'activation.

Mots Clés : *ZnO, Couche Mince, Spray, Transmittance, Propriété physique, DRX.*